Beiträge zur Kenntnis

der

Quecksilberstickstoffverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eduard C. Marburg

aus Frankfurt a. M.

München

Buchdruckerei Val. Höfling, Lämmerstrasse 1.

1899.

Beiträge zur Kenntnis

der

Quecksilberstickstoffverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eduard C. Marburg

aus Frankfurt a. M.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München

Buchdruckerei Val. Höfling, Lämmerstrasse 1.

1899.

Meinem lieben Vater gewidmet.

Die vorliegende Arbeit führte ich auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann im chemischen Laboratorium der Kgl. bayer. Akademie der Wissenschaften zu München aus. Ihm und Herrn Geheimrat von Baeyer, meinen hochverehrten Lehrern, danke ich auch an dieser Stelle für das mir bewiesene Interesse und freundliche Entgegenkommen auf's herzlichste.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0104

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung	9—16
Über Metallsalzammoniakverbindungen und die Werner'sche Theorie	9
Abweichendes Verhalten der Quecksilbersalze	13
II. Zur Konstitution der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen	16—45
1. Die Präcipitate	16
2. Alkylierte Präcipitate	22
3. Millons Base, ihre Entwässerungsprodukte und Salze	26
4. Das vermeintliche Radikal Merkuriammonium	35
5. Weitere Reaktionen der Präcipitate und der Millon'schen Base	41
III. Verbindungen von Hydrazin mit Quecksilbersalzen	46—51
1. Halogenverbindungen des Quecksilbers mit Hydrazin	46
1. Dichlormerkuriazin und Dibrommerkuriazin	47
2. Weitere Quecksilberverbindungen mit Hydrazin	50
IV. Einige Reaktionen des Dichlormerkuriazins $Hg_2Cl_2N_2H_2$	52—57
Ein Diacetylhydrazin	54
V. Anhang	57—59
1. Einwirkung von Acetoxim auf Merkurinitrat	57
2. Verbindungen von Kupfersalzen mit Hydrazin	58
VI. Zusammenfassung der Resultate	59—61

I. Einleitung.

Über Metallsalzammoniakverbindungen und die Werner'sche Theorie.

Die Salze der meisten Schwermetalle können sich mit Ammoniak ohne Austritt von Wasser oder Säure vereinigen. Dadurch entstehen je nach der Natur des Metallatoms Verbindungen von sehr verschiedener Beständigkeit.

In dem Produkt aus Kupfervitriol und Ammoniak $CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$ ist eine deutliche Analogie mit der Krystallwasserverbindung $CuSO_4 . 5H_2O$ leicht zu erkennen. So ist z. B. die blaue Farbe des Vitriols in der Ammoniakverbindung zwar verstärkt, aber im Tone nicht wesentlich verändert. Auch hat das Ammoniak wie das Krystallwasser die sehr beachtenswerte Fähigkeit, bei geeigneter Temperaturerhöhung successive aus der Verbindung austreten zu können. Bei 150° entweichen zwei Ammoniak- und ein Wassermolekül, so dass $CuSO_4 . 2NH_3$ entsteht. Aus diesem geht bei 205° nochmals ein Ammoniak fort unter Bildung von $CuSO_4 . NH_3$. Analog kann man aus $CuSO_4 . 5H_2O$ nach einander die Hydrate mit drei und einem Wasser erhalten. Schliesslich entsteht aus dem Hydrat wie aus der Ammoniakverbindung das Sulfat $CuSO_4$. (Das Hydrat bedarf dazu einer Temperaturerhöhung auf 220°, die Ammoniakverbindung auf 260°.) Dieses ist der bleibende Bestandteil des Moleküls, während Wasser und Ammoniak addiert und wieder abgespalten werden können. Da diese beiden auch im freien Zustande existensfähig sind, also fertige Moleküle darstellen, so fühlt man sich in diesem Falle versucht, von addionellen Molekülverbindungen zu sprechen.

Der Begriff der Molekülverbindung wurde bis vor kurzem hauptsächlich dann herangezogen, wenn es galt, die Lehre von der konstanten Valenz zu retten. So erklärte man PCl_5 als eine Molekül-

verbindung von PCl_3 und Cl_2 und den Salmiak als eine solche von NH_3 und HCl, nur um Phosphor und Stickstoff als dreiwertig auffassen zu können.

Während man die chemischen Verbindungen im engeren Sinne des Wortes aus der gegenseitigen Absättigung der zahlenmässig festgelegten Valenzen der einzelnen Elemente ableitete, nahm man zur Erklärung der Molekülverbindungen die Existenz besonderer Kräfte an, die nicht zwischen den einzelnen Atomen, sondern zwischen den fertigen, nicht mehr zu Valenzverbindungen fähigen Molekülen wirkten. Gegenwärtig gibt es zwar nur sehr wenige Chemiker, die solche Molekularkräfte z. B. bei der Bildung von Phosphorpentachlorid aus PCl_3 und Cl_2 oder von Salmiak aus NH_3 und HCl als wirksam betrachten. In diesen Fällen gibt die Valenztheorie unter Annahme von fünfwertigem Stickstoff und Phosphor eine klare Vorstellung, wie die Vereinigung erfolgt.

Aber die Molekularkräfte spielen in der neueren Chemie eine um so grössere Rolle, je mehr und je eingehender die unorganischen Verbindungen untersucht worden sind. Bei den organischen Substanzen genügt selbst in den kompliziertesten Fällen der Alkaloid- und Terpengruppe die Lehre vom vierwertigen Kohlenstoffatom mit den nach den Tetraëderecken wirkenden Kräften. Die unorganische Chemie aber kennt von jedem Schwermetall Verbindungen, die sich nicht mehr aus der Valenztheorie herleiten lassen, wenn man nicht die Wertigkeit der Elemente beinahe jedem einzelnen Fall zu Liebe wechseln lässt, wodurch aber diese Theorie entwertet wird.

Die Wasser- und Ammoniakverbindungen, die Doppelsalze und die komplexen Salze machen die Annahme von Kräften notwendig, über die die Valenztheorie nichts aussagt. Jörgensen[1]) hat zwar die Ammoniakverbindungen des Kobalts vom fünfwertigen Stickstoff abgeleitet und damit deren Bildung in Parallele gestellt zu der Vereinigung von Chlorwasserstoff und Ammoniak. Die neueren Arbeiten von Werner[2]) haben aber gezeigt, dass diese Auffassung von den Thatsachen widerlegt wird. So könnten die Triamminsalze z. B. $Co(NH_3)_3X_3$ (wo X einen einwertigen Säurerest bedeutet) bei dreiwertigem Kobalt nur dann fünfwertigen Stickstoff enthalten, wenn analog dem Salmiak Kobalt-Ammoniak-Säurerestbindungen vorlägen.

---

1) Journ. f. pr. Chem. **41**; **42**; **45**. Ztschrft. f anorg. Chem. **4**; **5**; **7**; **11**; **13**.

2) Alfred Werner, „Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen“. Ztschr. f. anorg. Chem. **3**; **8**; **9**; **14**; **15**; **16**; **17**.

Dann sollte aber der Säurerest beweglich sein, wie im Salmiak oder im Luteokobaltchlorid $Co(NH_3)_6Cl_3$, d. h. in wässeriger Lösung als Jon abdissociieren können und infolge dessen die entsprechenden analytischen Reaktionen geben. Dass dies nicht der Fall ist, wurde von Werner[1]) am Triamminnitrit $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ und von K. A. Hofmann[2]) an der Ammoniakverbindung des Schwefelkobaltthiokarbonates: $SCo_2(CS_3)_2 . 6NH_3$ nachgewiesen.

Sind aber die Ammoniakmoleküle nicht zwischen Metallatom und Säurerest gelagert, so bleibt nichts übrig als die Annahme, dass Ammoniak sich an Salze addieren kann, ohne dass Bindungen im Sinne der Valenztheorie eintreten. Beachten wir noch, dass häufig Wasser an Stelle von Ammoniak in Verbindungen der Schwermetalle eintreten kann, ohne dass die Eigenschaften wesentlich geändert werden, so müssen wir dem Wasser eine analoge Rolle und damit die Fähigkeit zuschreiben, sich wie das Ammoniak an Salze zu addieren.

Sucht man nun in den Molekularkräften die Ursache der Vereinigung von Wasser oder Ammoniak mit Metallsalzen, so darf nicht übersehen werden, dass diese Kräfte von der Natur des Metallatoms beeinflusst sind. Denn keineswegs bilden die verschiedenen Salze vom gleichen Typus auch immer entsprechende Hydrate und Ammoniakverbindungen. Kupfersulfat und Baryumsulfat sind analog zusammengesetzt: $CuSO_4$ und $BaSO_4$. Jenes vereinigt sich mit Ammoniak oder Wasser, dieses nicht. Freilich entsprechen gleichen Typen häufig auch gleiche Hydrate und Ammoniakverbindungen. Z. B. $ZnSO_4 . 7H_2O$; $FeSO_4 . 7H_2O$; $MnSO_4 . 7H_2O$; $MgSO_4 . 7H_2O$ etc. und $NiSO_4 . 6H_2O$; $NiSO_4 . 6NH_3$; ferner $ZnCl_2 . 6H_2O$; $ZnCl_2 . 5NH_3 . H_2O$ und schliesslich: $CoCl_2 . 6aq$; $ZnCl_2 . 6aq$; $NiCl_2 . 6aq$; $MnCl_2 . 6aq$.

Aber auch in diesen äusserlich ähnlichen Verbindungen äussert sich der spezifische Einfluss des betreffenden Schwermetallatoms in der sehr verschiedenen Beständigkeit, mit der Ammoniak oder Wasser gebunden sind. Nach Werner liegt nun die Ursache zur Bildung dieser und ähnlicher Verbindungen in dem Bestreben des Schwermetallatoms, den umgebenden Raum gesetzmässig zu erfüllen. Die Maximalzahl der Atome, Reste oder Moleküle, die in nächster Nähe (erster Sphäre) um das Schwermetallatom gelagert sein können, heisst die Koordinationszahl. Sie ist 4 z. B. bei den Platoammoniakverbindungen und 6 bei den Platini-, den Kobalt- und den Chromammo-

---

1) Ztschr. f. anorg. Chem. **8**; 174—188.

2) Ztschrft. f. anorg. Chem. **14**; 262—281.

niakverbindungen. Sind nun z. B. sechs Ammoniakmoleküle um das dreiwertige Kobaltatom in der ersten Sphäre gelagert, so müssen die drei Säuregruppen oder Halogenatome, die das Kobaltatom zur Absättigung im Sinne der Valenztheorie braucht, ausserhalb in einer zweiten Sphäre sich befinden.

Dies ist z. B. der Fall bei den Luteosalzen $(CoAm_6)Cl_3$, $(CoAm_6)(NO_3)_3$. Diese nicht direkt an das Schwermetallatom gebundenen Atome oder Säuregruppen zeigen freie Beweglichkeit, also Jonenreaktionen.

Sind nur fünf Ammoniak und kein Wasser vorhanden, so wird die sechste Stelle durch einen Säurerest besetzt, der dadurch in direkte Bindung zum Schwermetall tritt und hierbei seine Beweglichkeit verliert, während die zwei anderen ausserhalb stehenden Säurereste Jonenreaktionen geben, z. B. Purpureochlorid: $(CoAm_5Cl)Cl_2$.

Diese Auffassung der Metallammoniakverbindungen wurde von Werner auf die Hydrate und Doppelsalze angewendet. Dass die Grundvorstellung von dem zahlenmässig bestimmten Raumerfüllungsbestreben ungemein zweckmässig und fruchtbringend ist, das haben die zahlreichen neuen Arbeiten von Werner[1]), von K. A. Hofmann[2]) und von Reitzenstein[3]) bewiesen.

Aber auch die speziellere Vorstellung, dass bei der Koordinationszahl sechs die sechs Moleküle, Reste oder Atome in den Ecken eines Oktaëders um das zentrale Atom gestellt sind, hat zahlreiche Erfolge aufzuweisen, insofern hierdurch verschiedene Isomeriefälle, so besonders die zwischen den Flavo- und den Croceosalzen[4]) einleuchtende Erklärung fanden.

Doch stehen noch heute die Koordinationstheorie und die Valenztheorie unvermittelt neben einander; die erste gibt an, wie viel Moleküle, Gruppen oder Atome in der ersten Sphäre, der unmittelbaren Nähe des Metallatoms stehen können, die andere sagt aus, wie viel Säureäquivalente im ganzen vorhanden sein müssen.

Die Bindungsweise der Wasser- oder Ammoniakmoleküle an das Metallatom kann nicht so wie die der Säuregruppen oder Halogene aufgefasst werden. Und doch wäre es auffallend, wenn zwischen beiden kein Zusammenhang bestünde.

---

1) Ztschrft. f. anorg. Chem. **14**; **15**; **16**; **17**.
2) Ztschrft. f. anorg. Chem. **10**; **11**; **12**; **14**; **15**; **16**.
3) Ann. **283**; 270 und 280. Ztschrft. f. anorg. Chem. **11**; 254.
4) Ztschr. f. anorg. Chem. **8**; 174—188.

Diese Arbeit enthält nun den Versuch, einen Übergang zwischen den Koordinations- und Valenzbindungen experimentell zu verfolgen.

Dass solche Übergänge existieren, ist bei den Metallammoniaksalzen an mehreren Fällen zu beobachten. Werner[1]) selbst hat neuerdings nachgewiesen, dass in den Fuskosalzen und den Melanoverbindungen zwei Kobaltatome durch eine Imidogruppe verbunden sind, dass also hier neben den Koordinationsbindungen zwischen Metallatom und Ammoniakmolekülen auch Valenzbindungen zwischen Kobalt und Ammoniakstickstoff vorkommen. Aber die grosse Schwierigkeit, die in Rede stehenden Substanzen darzustellen, und noch mehr der sicher sehr komplizierte Reaktionsverlauf bei ihrer Bildung erschweren das Studium der Reaktion zu sehr, als dass sie für die vorliegende Frage, wie und unter welchen Umständen Metallammoniakverbindungen Metallamide, -imide oder -nitride geben können, geeignet wären.

Abweichendes Verhalten der Quecksilbersalze.

Die Silbersalze AgCl und $AgNO_3$ können sich mit Ammoniak vereinigen zu $AgCl.2NH_3$; $AgNO_3.NH_3$; $AgNO_3.2NH_3$; $AgNO_3.3NH_3$ und daraus erhält man mit Alkalien ein schwarzes Silbernitrid, vermutlich Ag_3N. Dieser Körper ist aber so explosiv, dass er sich nicht handhaben lässt.

Am geeignetsten erscheinen die Verbindungen aus Quecksilberoxyd und Quecksilbersalzen mit Ammoniak, da sie fast ausnahmslos sehr leicht zugänglich sind und zumeist grosse Beständigkeit besitzen.

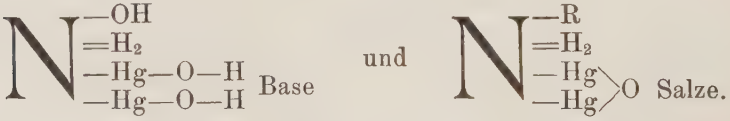
Gefälltes Quecksilberoxyd gibt mit wässerigem Ammoniak nach wenigen Minuten eine hellgelbe, basische Substanz, die von Proust, Kane[2]), Gerresheim[3]) und namentlich Millon[4]) untersucht worden ist. Nach dem letztgenannten Forscher wird sie gewöhnlich Millons Base genannt. Die Analysenformel der Base ist: $NHg_2O_3H_5$; die Salze haben die Zusammensetzung NHg_2OH_2R, wo R die Säuregruppen NO_3, JO_3 oder $^1/_2SO_4$ und $^1/_2CO_3$ bedeutet. Auch mit Halogenwasserstoffsäure existieren Verbindungen wie NHg_2OH_2Cl, NHg_2OH_2J etc., die aber meistens nicht aus Base und der Säure hergestellt werden, da hierbei leicht unter teilweiser Zersetzung Halogenquecksilber entsteht. Man erhält das Jodid durch Fällen

1) Ztschrft. f. anorg. Chem. **16**, 109—123.
2) Pogg. Ann. **42**, 383.
3) Ann. **195**, 273.
4) Ann. ch. [3] **18**, 397.

einer alkalischen Quecksilberjodidjodkaliumlösung (Nesslers Reagens) mit Ammoniak, das Chlorid aus unschmelzbarem Präzipitat, dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Merkurichlorid, durch heisses Wasser.

Die Struktur der Millon'schen Base ergibt sich am einfachsten aus der Thatsache, dass sie ein Säureäquivalent fest bindet. Da nun 2 Quecksilberatome und 1 Stickstoffatom vorhanden sind, so liegt der Schluss nahe, dass das Stickstoffatom den Säurerest oder das in der Base dafür eintretende Hydroxyl bindet; denn wäre ein Quecksilberatom Träger dieser Gruppe, dann wäre die Monobasicität nur dann verständlich, wenn die zwei Metallatome verschieden gebunden wären. Dies wird aber sehr unwahrscheinlich, wenn man die successive Entwässerung der Base verfolgt, wie dies im experimentellen Teil geschieht.

Am besten leitet man die Base vom Ammonhydroxyd her durch Eintritt von zwei HgOH-Gruppen an Stelle zweier Wasserstoffatome. Die Salze entsprechen dann dem zugehörigen Ammonsalz, wenn aus den zwei Quecksilberhydroxylen Wasser austritt:



An Stelle dieser einfachen, längst gebrauchten Formeln[1]), die, wie später gezeigt werden soll, allen bekannten Reaktionen entsprechen, und die sich durch Übersichtlichkeit auszeichnen, findet man in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie II, 2 p. 896 vollkommen unübersichtliche, durchaus unbegründete Formeln: für Millons Base $(NHg_2)_2O.5H_2O$, für die Salze: $NHg_2Cl.H_2O$ etc. Die Gründe für diese Komplikation liegen in den Arbeiten von Rammelsberg[2]) und Pesci[3]).

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auf dem Gebiet der Quecksilberpräcipitate. Darunter versteht man die weissen Fällungen, die aus Merkurichlorid- oder -bromidlösungen durch Ammoniak allein oder bei Gegenwart von Chlor- oder Bromammonium gebildet werden.

1) Gmelin, Handbuch der anorg. Chem. III. p. 816 ff. (6. Aufl.).
2) Monatshefte, Berl. Akad. **1888**, 173; Journ. f. pr. Chem. **38**, 558.
3) Gaz. chim. ital. **19**, 509 und **20**, 485.

Der einfachste Vertreter dieser Klasse, der weisse unschmelzbare Präcipitat, ist wahrscheinlich schon Raimundus Lullus bekannt gewesen. Die noch jetzt gebräuchliche Darstellungsweise aus wässeriger Merkurichloridlösung und Ammoniak rührt von Lemery her. Kane[1]) hat diese und ähnliche Fällungen ausführlich untersucht.

Die einfache und wohlbegründete Analysenformel für den unschmelzbaren Präcipitat NH_2HgCl wurde neuerdings ebenfalls kompliziert zu $NHg_2Cl.ClNH_4$ (Dammers Handbuch der anorg. Chemie II, 2, 900) und zwar auf Grund von Rammelsbergs[2]) Untersuchungen.

Nicht besser erging es dem von Wöhler entdeckten, von Kane zuerst rein dargestellten schmelzbaren Präcipitat. Diesen erhält man durch Fällen einer stark salmiakhaltigen Merkurichloridlösung mit Ammoniak. Er hat die Analysenformel $HgCl_2.2NH_3$. Statt ihrer findet man jetzt $NHg_2Cl.3NH_4Cl$.

Wie man leicht sehen kann, handelt es sich bei den soeben neben einander gestellten Formeln nicht um analytische Unterschiede; denn die neuerdings gebrauchten sind durch Verdoppelung der früheren entstanden, sofern es nur auf die Zusammensetzung ankommt. Molekulargewichtsbestimmungen kann man leider an allen diesen fraglichen Substanzen nicht ausführen, da sie sämtlich fast ganz unlöslich sind in allen nicht chemisch zersetzenden Flüssigkeiten.

Dass der Unterschied zwischen der alten und der neueren Auffassung sehr schwerwiegend ist, wird klar, wenn man bedenkt, dass Millons Base bei der Formulierung $NH_2(HgOH)_2OH$ nur Konstitutionswasser enthält, während bei $(NHg_2)_2O.5H_2O$ alles Wasser aus dem Bereich der Stickstoffquecksilberbindungen hinausgerückt wird.

Die neueren Präcipitatformeln sondern einen Teil des Ammoniaks und der Säure als Salmiak von einem quecksilberstickstoffhaltigen Molekül ab und enthalten die Auffassung, als lägen Doppelsalze vor. Früher dachte man sich den unschmelzbaren Präcipitat entweder als einen zweifach durch Quecksilber substituierten Salmiak oder als Amidoquecksilberchlorid: $Hg{=}NH_2Cl$ oder $NH_2{-}Hg{-}Cl$.

Somit ist die nächtliegende Aufgabe, im Gebiet der Stickstoffquecksilberverbindungen Reaktionen aufzufinden, die eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Formeln treffen lassen. Hiervon handelt nun der Hauptteil dieser Arbeit.

---

1) Phil. Mag. **8**, 495 und **11**, 458. Pogg. Ann. **42**, 367.

2) loc. cit.

In ihrem Verlaufe wurden näher untersucht:

Die schon früher bekannten Verbindungen: Millons Base, Chlorid, Bromid und Nitrat der Millon'schen Base: $NHg_2O_3H_5$, NHg_2OH_2Cl, NHg_2OH_2Br, $NHg_2OH_2NO_3$; unschmelzbarer und schmelzbarer Präcipitat: NH_2HgCl und $HgCl_2 . 2NH_3$; die von Köhler dargestellten Äthylamineinwirkungsprodukte: NHC_2H_5HgCl und $HgCl_2 . NH_2C_2H_5$;

ferner folgende im Laufe der Untersuchung neu dargestellte Verbindungen, die an zugehörigen Stellen dieser Arbeit eine ausführliche Beschreibung finden:

$HgCl_2 . 2NH_2C_2H_5$	$HgSO_4 . N_2H_4$
$HgCl_2 . NH(CH_3)_2$	$Hg(NO_2)_2 . N_2H_4$
$Hg_3O_2Cl_3HNH(CH_3)_2$	$(HgNO_3)_2 . N_2H_4$
$3HgCl_2 . 2N(CH_3)_3$	$HgCl_2 . N_2H_4 . HCl$
$HgCl_2 . N_2H_4$	$HgCl_2 . 2NH_4NO_3$
$Hg_2Cl_2N_2H_2$	$HgCl_2 . 2C_6H_4N_2SO_3$
$HgBr_2 . N_2H_4$	$Hg(CN)_2 . 2C_6H_4N_2SO_3$
$Hg_2Br_2 . N_2H_2$	$HgN_2(COCH_3)_2$
$HgJ_2 . N_2H_4$	$NO_3HgON : C(CH_3)_2$
$Hg(CN)_2 . N_2H_4$	$Cu(NO_3)_2 . N_2H_4$
$Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$	$CuCl_2 . 2N_2H_4$

II. Zur Konstitution der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen.

Die Präcipitate.

Verhalten gegen Alkali, Silbernitrat, verdünnte Säuren und N_2O_3.

Eine wesentliche Begründung der neuen Formeln für die Präcipitate fand man in den Angaben Rammelsbergs[1]), dass unschmelzbarer Präcipitat bei der Destillation mit Kalilauge die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak verliere, während der schmelzbare Präcipitat bei gleicher Behandlung $^3/_4$ des Stickstoffes als Ammoniak abgebe. Für unschmelzbaren Präcipitat verlässt sich Rammelsberg auf eine Angabe Kanes[2]), mit schmelzbarem hat er selbst einen Versuch aus-

1) Journ. f. pr. Chem. **38**, 558.
2) Ann. Chem. u. Pharm. **18**, 135 u. 188.

geführt, wobei er in der That nur $^3/_4$ des Stickstoffs als Ammoniak erhielt. Hinzu kommt noch die leichte Überführbarkeit der Präcipitate in das Chlorid der Millon'schen Base, die schon durch heisses Wasser bewirkt wird. Die Salze der Millon'schen Base formuliert nun Rammelsberg[1]) ohne genauere Angabe der Gründe $NHg_2X^1 . H_2O$ und $(NHg_2)_2X^2 . 2H_2O$ etc. (wobei X^1 eine einwertige, X^2 eine zweiwertige Säuregruppe bedeutet) und nimmt somit die Existenz eines einwertigen, basischen Radikals NHg_2, Merkuriammonium genannt, an.

Auf dieses Material stützt Rammelsberg seine Formulierung $NHg_2Cl . NH_4Cl$ für unschmelzbaren und $NHg_2Cl . 3NH_4Cl$ für schmelzbaren Präcipitat, wonach die Präcipitate als Doppelsalze des Merkuriammoniumchlorids mit Chlorammonium erscheinen. Die erwiesenermassen sehr schwierige Zersetzbarkeit der Millon'schen Base und ihrer Salze durch Alkalien erklärt bei dieser Formulierung, warum $NHg_2Cl . NH_4Cl$ nur die Hälfte, $NHg_2Cl . 3NH_4Cl$ $^3/_4$ des Stickstoffs bei der Destillation mit Alkali abgeben.

Diese Auffassung wurde von Pesci[2]) aufgenommen und auf beinahe alle Verbindungen ausgedehnt, die aus Ammoniak und einem beliebigen Quecksilbersalz entstehen und als ammoniakalische Quecksilberverbindungen in der Literatur verzeichnet waren. Auf mehrere Einzelheiten dieser Arbeiten von Pesci, in denen die Existenz des Radikales Merkuriammonium die Hauptrolle spielt, werde ich im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher eingehen.

Meine Wiederholung des Fundamentalversuchs, der Destillation mit Kali- oder Natronlauge, führte zu anderen Resultaten:

Unschmelzbarer Präcipitat verliert ziemlich leicht fast allen Stickstoff als Ammoniak, schmelzbarer dagegegen etwas mehr als $^3/_4$, ca. $^4/_5$.

Die Destillationen wurden ausgeführt mit 0,5—1 g Substanz und überschüssiger 20proc. Natron- oder Kalilauge aus einem auf 130° erhitzten Ölbad. In einer Volhard'schen Vorlage befand sich $^1/_{10}$ normal Schwefelsäure. Die Operation wurde häufig unterbrochen und das bereits übergegangene Ammoniak durch Rücktitration mit Kalilauge ermittelt.

Die angeführten Zahlen geben an in Procenten, wie viel Stick-

---

1) loc. cit.

2) Gaz. chim. ital. **19**, 509—526 u. **20**, 485—504.

stoff als Ammoniak nach jeder Unterbrechung in beinahe gleichen Zeitintervallen übergegangen war:

I. Unschmelzbarer Präcipitat enthält theorethisch:
5,57 % N.

A. Dauer je 30 Minuten:
1. 0,47 %
2. 4,70

Summe: 5,17 %

B. Dauer je 15 Minuten:
1. 3,04 %
2. 2,40
3. 0,23

Summe: 5,67 %

C. Dauer über 40 Minuten:
5,3 %

D. Dauer je 15 Minuten:
1. 0,16 %
2. 1,08
3. 0,48
4. 2,78 ... Abkühlung 2 Stunden lang
5. 0,43
6. 0,21
7. 0,04

Summe: 5,18 %

II. Schmelzbarer Präcipitat enthält theoretisch:
9,18 % N; $^3/_4$ = 6,89 %; $^4/_5$ = 7,36 %.

A. Dauer je 20 Minuten:
1. 7,20 %
2. 0,17

Summe: 7,37 %

B. Dauer je 25 Minuten:
1. 7,90 %
2. 0,17
3. 0,17

Summe: 8,24 %

C. Dauer je 20 Minuten:

1. 6,04 %
2. 1,11
3. 0,00

Summe: 7,15 %

Bei langer Destillation über freier Flamme verliert auch der schmelzbare Präcipitat nahezu allen Stickstoff als Ammoniak:

A. Dauer $^3/_4$ Stunden:

8,87 %

B. Dauer 1 Stunde:

8,90 %

Der Destillationsrückstand bestand nach dem Abkühlen aus einem Gemenge von in dunkelbraunen Nadeln krystallisiertem Quecksilberoxychlorid und einem lehmfarbigen, schweren Pulver, das sich in verdünnter Salpetersäure nicht löste und also Chlorid der Millon'schen Base war. Im Rückstand aus unschmelzbarem Präcipitat waren nur geringe Mengen dieser unlöslichen Verbindung vorhanden, während nach der Destillation des schmelzbaren Präcipitates ein merklicher Teil des Rückstandes in Salpetersäure unlöslich blieb.

Ein Zusatz von Jodkalium war auf die Resultate ohne Einfluss.

Versetzt man unschmelzbaren Präcipitat mit einem Molekül Ammonnitrat und destilliert dieses Gemisch mit Natronlauge, so geht nicht aller Stickstoff als Ammoniak über, sondern unter Bildung von Chlorid der Millon'schen Base bleibt etwas weniger als $^1/_5$ des Gesamtstickstoffs zurück.

Bei einem Versuch wurden 86,71 % der als Ammoniakstickstoff in dem Gemisch berechneten Gesamtmenge überdestilliert.

Die mitgeteilten Zahlen lassen leicht erkennen, dass unschmelzbarer Präcipitat gleichmässig seinen Stickstoff als Ammoniak verliert, schmelzbarer dagegen über 7 % = ca. $^4/_5$ leicht, den Rest schwieriger. Bei beiden ist im Rückstand etwas Millon'sche Base nachweisbar, deren Menge durch die Gegenwart eines Ammonsalzes bei der Destillation erhöht wird, wie der Versuch mit Ammonnitrat beweist, ganz allgemein also abhängig ist von dem Mengenverhältnis zwischen gegebenem Ammoniakstickstoff und Quecksilber.

Nach der Formulierung von Rammelsberg könnte überhaupt kein Quecksilberoxychlorid im Rückstand auftreten. Aber auch eine

geringfügige Zersetzung des Merkuriammoniums durch Kalilauge zugegeben, müsste bei gleicher angewandter Menge unschmelzbarer Präcipitat einen grösseren Rückstand von Merkuriammoniumchlorid geben, als schmelzbarer, was wiederum nicht zutrifft.

Das Verhalten gegen Natronlauge spricht also beim unschmelzbaren Präcipitat gegen die Doppelsalzformel: $NHg_2Cl.NH_4Cl$. Beim schmelzbaren ist das Verhälnis nicht $^3/_4$, sondern $^4/_5$, also viel komplizierter, so dass auch die Formulierung $NHg_2Cl.3NH_4Cl$ nichts erklärt. Die Reaktion ist offenbar viel verwickelter, als Rammelsberg annimmt, seine Formel daher unbegründet.

Wäre den beiden Präcipitaten eine doppelsalzähnliche Konstitution zuzuschreiben, dann sollte man erwarten, dass die 4 und 2 Chloratome verschieden leicht reaktionsfähig seien. Deshalb wurde das Verhalten gegen Silbernitratlösung geprüft.

Zu diesem Zwecke wurden die Präcipitate in Wasser aufgeschlämmt, einmal mit Silbernitrat und etwas Essigsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, ein andermal drei Stunden mit neutraler Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde mit wässerigem Ammoniak ausgezogen, um das gebildete Chlorsilber zu lösen, wobei in allen Fällen ein gelblich bis grau gefärbter Rückstand blieb. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde das Chlorsilber mit Salpetersäure gefällt und gewogen.

Unschmelzbarer Präcipitat:	ber.:	Cl 14,12 %	gef.:	11,48 %
Schmelzbarer „	„	Cl 23,28	„	16,35

In einem Gegenversuch wurde das Chlorid der Millon'schen Base, das aus der Base durch Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure erhalten worden war, mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure erwärmt, filtriert und ausgewaschen. Durch langes Waschen mit wässerigem Ammoniak sollte alles gebildete Chlorsilber ausgezogen werden. Es zeigte sich jedoch, dass der aus einem Salz der Millon'schen Base bestehende Rückstand auf diese Weise nicht gänzlich von Chlorsilber befreit werden konnte. Beim Erhitzen der trockenen Masse im Reagierzylinder blieb nach dem Versprühen der Quecksilberstickstoffverbindung stets Chlorsilber zurück. Es hat den Anschein, als ob das Chlorid der Millon'schen Base Chlorsilber zurückhält.

Dieselbe Erscheinung des hartnäckigen Zurückbleibens von Chlorsilber beim Auswaschen mit Ammoniak beobachtete ich auch deutlich beim schmelzbaren Präcipitat.

Unschmelzbarer Präcipitat liefert also beim Behandeln mit Silbernitrat die weitaus grössere Menge seines Chlors als Chlorsilber (11,48 % gegen ber. 14,12 %), während Rammelsbergs Formel nur die Hälfte erwarten lässt.

Beim schmelzbaren Präcipitat lässt sich leicht zeigen, dass Chlorsilber von der Millon'schen Base zurückgehalten wird. Die scheinbare Nichtfällbarkeit von $^1/_4$ des Gesamtchlors steht also in gar keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der Konstitution. Wenn auch bei der Behandlung der Präcipitate mit Silbernitrat Salze der Millon'schen Base entstehen, so ist deshalb noch keineswegs anzunehmen, sie seien schon vorgebildet in den Präcipitaten enthalten, wie die Formulierung Rammelsbergs voraussetzt.

Während sich diese Formulierung Rammelsbergs auf eine einzige Destillation des schmelzbaren Präcipitates mit Kalilauge, im übrigen auf eine Angabe Kanes stützt, spricht ausser den bisher dagegen angeführten Thatsachen auch noch die Löslichkeit der Präcipitate in verdünnten Säuren gegen die Doppelsalzformeln unter Zugrundelegung des Chlorids der Millon'schen Base: $NHg_2Cl.NH_4Cl$ und $NHg_2Cl.3NH_4Cl$.

Alle Salze der Millon'schen Base sind in verdünnten Säuren unlöslich, nur von stärkeren Halogenwasserstoffsäuren werden sie zersetzt, bei genügender Verdünnung aber auch nur wenig angegriffen.

Schmelzbarer Präcipitat dagegen löst sich in der Kälte in 10proc. Salpetersäure, Schwefelsäure und auch Essigsäure beim Reiben oder Schütteln in wenigen Minuten vollkommen klar auf zu Quecksilberchlorid und Ammonsalz, entsprechend seiner Zusammensetzung $HgCl_2(NH_3)_2$.

Unschmelzbarer Präcipitat löst sich unter denselben Bedingungen auf, wenn man etwas verdünnte Chlornatriumlösung zufügt, so dass sich aus NH_2HgCl Quecksilberchlorid und Ammonsalz bilden kann.

Zur Kontrolle wurde das Chlorid der Millon'schen Base mit verdünnten Mineralsäuren und Chlornatriumlösung behandelt, ohne dass merkliche Mengen in Lösung gingen.

Behandelt man schmelzbaren Präcipitat unter absolutem Alkohol mit nitrosen Dämpfen, so geht er fast quantitativ über in ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $HgCl_2.2NO_3NH_4$.

Diese Thatsache beweist deutlich, dass fertige Ammoniakmoleküle im schmelzbaren Präcipitat vorliegen müssen. Denn ein Salz der Millon'schen Base kann unter diesen Bedingungen nicht zu Ammonnitrat und Quecksilberchlorid zerlegt werden, da wässerige Salpetersäure auch bei stärkerer Konzentration nicht angreift.

Schmelzbarer Präcipitat wurde fein zerrieben mit absolutem Alkohol übergossen und hierein unter häufigem Umschütteln und Kühlung ein an NO_2 reiches Gemenge von Stickoxyden 1—2 Stunden eingeleitet. Hierbei wurde vornehmlich NO_2 absorbiert, während NO entwich. Gegen Ende war die Flüssigkeit fast ganz klar, wurde filtriert und freiwillig eindunsten gelassen. Es bildeten sich Krystallkrusten und Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt wurden. Das so erhaltene Produkt stellt harte, glasglänzende, reinweisse Nadeln dar, die in Wasser leicht mit stark saurer Reaktion löslich sind. Mit Natronlauge entweicht Ammoniak, mit concentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen Chlor, während Quecksilberchlorid sublimiert. Auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak fällt schmelzbarer Präcipitat aus, bei überschüssigem Ammoniak tritt klare Lösung ein.

$HgCl_2 . 2NO_3NH_4$: ber.: Hg 46,40 %, gef.: 45,97 %
„ N 13,00 „ 13,52

Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten durch Vermischen methylalkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Ammonnitrat.

Gef.: Hg 45,79 %
„ N 13,26.

Sehr beachtenswert ist die stark saure Reaktion der wässerigen Lösung gegen Lakmus, während die Komponenten jeder für sich neutral oder nur schwach sauer reagieren.

Unschmelzbarer Präcipitat lieferte bei gleicher Behandlung kein einheitliches Produkt.

Einwirkung alkylierter Ammoniake auf Quecksilberchlorid.

Aus den Formeln $NHg_2Cl . NH_4Cl$ und $NHg_2Cl . 3NH_4Cl$ müsste gefolgert werden, dass kein Substitutionsprodukt des Ammoniaks mit Quecksilberchlorid einen Präcipitat liefern könnte. Solche existieren aber und sind schon von Köhler[1]) beschrieben worden.

Dieser stellte den äthylierten, unschmelzbaren Präcipitat her, indem er wässerige Äthylaminlösung mit überschüssiger Sublimatlösung kochte und filtrierte. Beim Erkalten schied sich ein perlmutterglänzender, schön krystallisierter Körper von der Zusammensetzung

1) Ber. **12**, 2208.

NHC_2H_5HgCl aus. Im Filtrierrückstande war ein gelblichweisses Pulver zurückgeblieben, das nach mehrfachem Auskochen rein schwefelgelb wurde und das Chlorid der monoäthylierten Millon'schen Base darstellte.

Dieser Versuch wurde von mir wiederholt und ein mit den Angaben Köhlers wohl übereinstimmendes Produkt erhalten.

NHC_2H_5HgCl: ber.: N 5,01 %, gef.: 5,30 %.

Während aus diesem unschmelzbaren äthylierten Präcipitat ganz analog mit dem gewöhnlichen NH_2HgCl durch mehrfaches Kochen mit Wasser das Clorid einer Millon'schen Base entsteht, war die freie Base aus Äthylaminlösung und Quecksilberoxyd weder bei langem Stehen noch durch Kochen zu erhalten.

Ein ebenfalls schon von Köhler[1]) dargestelltes Produkt erhält man durch Vereinigen alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Äthylamin: $NH_2C_2H_5 . HgCl_2$. Auch diese Verbindung wurde nochmals von mir dargestellt.

Ber.: N 4,43 %, gef. 4,21 %.

Diese Substanz ist also ein Analogon zu den Metallamoniaksalzen. Aber schon durch Wasser wird Salzsäure abgespalten, und es entsteht das Analogon des unschmelzbaren Präcipitates mit einer Stickstoffquecksilberbindung.

Leitet man in eine alkoholische Quecksilberchloridlösung Ammoniak bis zur Sättigung und erhitzt im Einschmelzrohr unter Druck, so bildet sich schmelzbarer Präcipitat.

In entsprechender Weise wurde alkoholische Quecksilberchloridlösung mit flüssigem, reinem Äthylamin vom Siedepunkt + 19° versetzt. Es entstand $HgCl_2 . 2NH_2C_2H_5$.

Ber.:	Hg	55,40 %,	gef.:	56,30 %
„	N	7,76	„	7,64
„	Cl	19,66	„	19,35
„	C	13,29	„	13,31
„	H	3,88	„	3,96

Die Verbindung stellt ein reinweisses, amorphes Pulver dar, das sich aus kochendem Alkohol schwierig als krystallinische Blättchen erhalten lässt.

Die Stickstoffbestimmung des krystallisierten Produktes ergab 7,00 %.

1) Ber. **12**, 2323.

Beim trockenen Erhitzen schmilzt die Verbindung bei 185° und zersetzt sich dann unter Zurücklassen von Kohle. Mit Natronlauge erwärmt entwickelt sie Äthylamin.

Es ist noch zu beachten, dass schmelzbarer Präcipitat und das Äthylaminprodukt $HgCl_2 . 2NH_2C_2H_5$ aus alkoholischer Quecksilberchloridlösung durch die entsprechende Stickstoffbase gefällt werden. Aber auch die für schmelzbaren Präcipitat übliche Darstellungsweise aus wässeriger salmiakhaltiger Quecksilberchloridlösung und Ammoniak führt bei Verwendung von Äthylamin zu dem analogen Dimonoäthylaminquecksilberchlorid.

Zur Ausführung des Versuches wurde wässerige Sublimatlösung mit etwas Salzsäure und überschüssigem Äthylamin versetzt. Das erhaltene Produkt war noch stark durch die Verbindung NHC_2H_5HgCl verunreinigt, bestand aber der grössten Menge nach aus $HgCl_2 . 2NH_2C_2H_5$.

Ber.:	Hg	55,40 %,	gef.:	59,20 %
„	N	7,76	„	7,33
„	Cl	19,66	„	17,91
„	C	13,29	„	9,46
„	H	3,88	„	2,77

Da nun, wie eben gezeigt wurde, aus Quecksilberchlorid und Monoäthylamin unter gleichen Bedingungen wie aus Quecksilberchlorid und Ammoniak Körper entstehen, die ihrer Zusammensetzung nach und nach ihrem Verhalten beim Erhitzen und äusseren Ansehen als analog zu bezeichnen sind, so darf man aus der äthylierten Verbindung auf den ammoniakhaltigen, schmelzbaren Präcipitat schliessen. Hätte dieser die Formel $NHg_2Cl . 3NH_4Cl$, so könnte Monoäthylamin kein analoges Produkt liefern, da die Bildung eines vierfach durch Quecksilber substituierten Salmiaks nur aus nicht alkyliertem Ammoniak möglich ist. Dasselbe gilt für den unschmelzbaren Präcipitat, so dass die von Rammelsberg aufgestellten Formeln auch durch die Versuche mit Äthylamin widerlegt werden.

Ferner wurden die Einwirkungsprodukte von Dimethylamin- und Trimethylaminlösungen auf Quecksilberchlorid untersucht und dabei folgende Verbindungen erhalten:

1. $HgCl_2 . NH(CH_3)_2$;
2. $Hg_3Cl_2O_2 . NH(CH_3)_2 . HCl$;
3. $3HgCl_2 . 2N(CH_3)_3$.

Das Dimethylamin war aus Nitrosodimethylanilin mit Kali nach Baeyer und Caro[1]) gewonnen worden. Das salzsaure Salz wurde

1) Ber. **7**, 964.

zur Reinigung aus heissem Chloroform umkrystallisiert und daraus die Base durch Destillation mit Kali in Freiheit gesetzt.

Käufliches salzsaures Trimethylamin wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert und dann die Base ebenfalls durch Kali abgeschieden.

1. $HgCl_2 . NH(CH_3)_2$ entsteht als amorpher, weisser Niederschlag, wenn man alkoholische Lösungen von Dimethylamin und Quecksilberchlorid vereinigt. Aus siedendem Alkohol lässt sich die Verbindung gut in prächtig perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert erhalten. Schmelzpunkt 172° unter Zersetzung.

$HgCl_2 . NH(CH_3)_2$:	ber.:	Hg	63,29 %	gef.:	63,44 %
	„	N	4,43	„	4,28
	„	Cl	22,47	„	22,15
	„	C	7,59	„	7,67
	„	H	2,21	„	2,34

Die Verbindung ist in Mineralsäuren leicht löslich und stellt ein Analogon dar zu der aus Äthylamin unter gleichen Bedingungen entstehenden Substanz $HgCl_2 . NH_2C_2H_5$. Mit Wasser tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein.

2. $Hg_3Cl_2O_2 . NH(CH_3)_2 . HCl$ entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch Wasser oder wenn man wässerige Lösungen von Dimethylamin und Sublimat zusammengibt.

$Hg_2Cl_3O_2 . NH(CH_3)_2 . HCl = HgCl_2 . 2HgO . NH(CH_3)_2 . HCl$:

Ber.:	Hg	76,48 %	gef.:	76,67 %
„	N	1,78	„	1,52
„	Cl	13,57	„	11,89
„	C	3,06	„	2,90
„	H	1,02	„	0,94

Die Verbindung stellt ein orangegelbes, wie Quecksilberoxyd aussehendes, amorphes Pulver dar, das sich in Säuren leich löst. Vor der Analyse war mit heissem Alkohol mehrfach ausgezogen worden, um etwaige Beimengungen der ersten Verbindung zu entfernen.

Auch durch Kochen einer wässerigen Dimethylaminlösung mit überschüssiger Sublimatlösung entsteht diese Verbindung. Analoge zu den Präcipitaten wurden mit Dimethylamin nicht erhalten.

3. $3HgCl_2 . 2N(CH_3)_3$ entsteht aus vermischten alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Trimethylamin in kurzer Zeit als weisser, glasglänzender, krystallinischer Niederschlag.

$Hg_3Cl_6N_2C_6H_{18}$:	ber.:	Hg	64,45 %	gef.:	65,56 %
	„	N	3,01	„	2,97
	„	Cl	22,88	„	22,96
	„	C	7,73	„	7,44
	„	H	1,93	„	1,99

Die Verbindung ist in Säuren leicht löslich und wird durch Wasser unter Gelbfärbung zersetzt. Ebenso entsteht auch in wässeriger Sublimatlösung mit Trimethylamin ein gelber, amorpher Niederschlag.

Die Mono-, Di- und Trialkylamine vermögen also mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung Anlagerungsprodukte zu bilden.

In wässeriger Lösung liefert nur noch das Monoäthylamin eine dem unschmelzbaren Präcipitat entsprechende Verbindung mit einer Quecksilberstickstoffbindung. Die höher substituierten Amine wirken nur noch als Basen unter Bildung basischer Chloride des Quecksilbers.

Die Millon'sche Base, ihre Entwässerungsprodukte und Salze.

Die bisher an den Präcipitaten und analogen Verbindungen angestellten Versuche haben Resultate geliefert, die mit der Formulierung Rammelsbergs nicht in Einklang zu bringen sind. Aber auch bei der Untersuchung der Millon'schen Base, ihrer wasserärmeren Produkte und Salze habe ich Ergebnisse erhalten, die der neueren, ebenfalls von Rammelsberg herrührenden Formulierung entschieden widersprechen.

Man kann der Millon'schen Base $NHg_2O_3H_5$ auf verschiedene Weise und mehrfach Wasser entziehen. Rammelsberg[1]) fand, dass das aus trockenem Quecksilberoxyd und Ammoniakgas von Weyl[2]) erhaltene Produkt $2HgO + NH_3$ mit der Verbindung, die er aus Millons Base durch Trocknen über Kalk erhielt, identisch sei und formuliert hierfür $NHg_2OH + H_2O$ oder $(NHg_2)_2O \cdot 3H_2O$.

Er hat ferner versucht, der Millon'schen Base durch Trocknen über Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid und durch Erwärmen Wasser zu entziehen, wobei er bei den sauren Trockenmitteln nur Wasserverlust, beim Erwärmen gleichzeitigen Ammoniakverlust konstatierte.

---

1) Journ. f. pr. Chem. **38**, 558.
2) Pogg. Ann. **121**, 601 und **131**, 524.

Er kommt zu dem Schluss, dass aus Millons Base $NHg_2O_3H_3$ durch Wasserentziehung der Körper NHg_2OH nicht zu erhalten sei, während er eine derartige Verbindung aus dem auf trockenem Wege dargestellten Körper Weyls $2HgO + NH_3$ durch Wasserentziehung über Trockenmitteln in der Kälte dargestellt haben will. Dabei werden keinerlei auffällige Eigenschaften dieser Verbindung erwähnt.

Rammelsberg betrachtet nun die Verbindung NHg_2OH als die eigentliche Base, die niemals dargestellte Verbindung $(NHg_2)_2O$ als ihr Anhydrid, die Verbindung Weyls $2HgO + NH_3$ und die gewöhnliche Millon'sche Base $NHg_2O_3H_5$ als Hydrate:

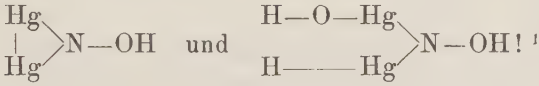
$$NHg_2OH.H_2O \text{ und } NHg_2OH.2H_2O$$

oder von dem hypothetischen Anhydrid $(NHg_2)_2O$ ausgehend als:

$$(NHg_2)_2O.3H_2O \text{ und } (NHg_2)_2O.5H_2O.$$

Nebenher gibt er ein Konstitutionsbild zweier Verbindungen unter Einbeziehung des Hydratwassers in folgende Formeln, die er wohl selbst niemals ernst aufgefasst haben will:

Für NHg_2OH und $2HgO + NH_3$



[1])

Ich habe nun derartige Wasserentziehungen bei der Millonschen Base ausgeführt und bin zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Millons Base über Ätzkali in einer Ammoniakatmosphäre bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet verliert ein Molekül Wasser, wird dabei dunkler gelb und sehr lichtempfindlich $= NHg_2O_2H_3$; zersetzt sich ruhig beim Erhitzen.

2. Millons Base über concentrierter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet verliert Wasser und Ammoniak und liefert ein dunkelbraunes Pulver $= NHg_3O_2H$, das sich ebenfalls beim Erhitzen ruhig zersetzt.

3. Millons Base im Ammoniakstrom bei 125° getrocknet liefert ein chokoladebraunes, äusserst explosives Pulver von der Zusammensetzung NHg_2OH. Es entsteht niemals ein wasserärmeres und damit an Quecksilber reicheres Produkt. Die Grenze der Wasserabspaltung

---

1) Wasserstoff am Quecksilber! Diese Formeln finden sich in der im Jahre 1888 im Journ. f. pr. Chem. 38, erschienenen Abhandlung.

beträgt zwei Moleküle H_2O auf ein Atom Stickstoff und zwei Atome Quecksilber.

4. Salzen der Millon'schen Base kann weder durch Trocknen über Ätzkali oder Schwefelsäure, noch im Ammoniakstrom bei 120° Wasser entzogen werden, noch erleiden sie dabei irgend eine Veränderung. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

5. Umgekehrt ist der braune, explosive Körper NHg_2OH nicht zur Salzbildung fähig, noch zu anderen Reaktionen, ausser vollkommener Zersetzung oder Rückbildung zu Millon'scher Base unter Wasseraufnahme.

6. Auch schon durch absoluten Alkohol wird der Millon'schen Base unter Braunfärbung Wasser entzogen; gleichzeitig tritt Zersetzung in HgO und NH_3 ein. Umgekehrt wird aus alkoholischem Ammoniak und Quecksilberoxyd keine Millon'sche Base oder ähnliches wasserärmeres Produkt gebildet.

Die zur Ausführung der Versuche erforderliche Base wurde aus frisch bereitetem Quecksilberoxyd mit wässerigem, kohlensäurefreiem Ammoniak dargestellt. Das Quecksilberoxyd wurde aus Sublimatlösung bei 70—80° gefällt, weil das so gebildete Produkt das rasche Absaugen und Auswaschen der Base gestattet, die andernfalls die Filter verstopft.

Das Chlorid und Bromid der Millon'schen Base waren aus der freien Base durch Erwärmen mit sehr verdünnter Chlor- und Bromwasserstoffsäure dargestellt worden.

NHg_2OH_2Cl: ber.: Hg 85,56 %, gef.: 85,50 %
„ N 2,99 „ 2,87

Das Nitrit der Millon'schen Base $NHg_2OH_2NO_2$ wurde in mässig reinem Zustande aus Merkurinitritkaliumnitrit durch Erwärmen mit Ammoniak erhalten und stellt ein blassgelbes, amorphes Pulver dar, das mit Jodkalium und Essigsäure Jod ausscheidet und dadurch die Anwesenheit der Nitritgruppe beweist. Beim Erhitzen versprüht es lebhaft.

$N_2Hg_2O_3H_2$: ber.: Hg 83,68 %, gef.: 85,33 %
„ N 5,85 „ 5,36

Für Versuch 1 wurden auf einem tarierten Uhrglas 2,0103 g Millon'scher Base 10 Tage lang in einer Ammoniakatmosphäre über Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

Gewichtsverlust ber.: $1H_2O$ 3,85 %, gef.: 3,56 %
$NHg_2O_2H_3$: „ Hg 89,09 „ 88,75
„ N 3,12 „ 2,97

Die Färbung der ursprünglichen Base war in ein tieferes Gelb übergegangen, auch die Lichtempfindlichkeit hatte bedeutend zugenommen. Im übrigen verhielt sich die Substanz noch wie Millons Base.

Für Versuch 2 wurde Millons Base auf einem Uhrglas über Schwefelsäure im Vakuum einige Tage getrocknet. Weisse Krystalle auf einem mit Säure benetzten Fleck im Exsiccator deuteten auf Verlust von Ammoniak.

NHg_3O_2H: ber.: Hg 92,74 %, gef.: 92,20 %
„ N 2,16 „ 2,10

Die Verbindung stellt ein sehr dunkelbraunes, nicht explosives Pulver dar, das sich in verdünnter Salzsäure leicht auflöst. Die Formel $NHg_2OH.HgO$ entspricht zwar den Analysenresultaten, doch setzt sie Stickstoffquecksilberdoppelbindungen voraus, die gerade in der Gruppierung NHg_2OH, wie im Versuch 3 gezeigt wird, sehr explosive Eigenschaften herbeiführen. Da übrigens die Verbindung aus Millonscher Base nur unter gleichzeitigem Ammoniakverlust, also tiefer greifender Zersetzung, entsteht, kann bei ihrer amorphen Beschaffenheit die Einheitlichkeit zweifelhaft erscheinen.

Für Versuch 3 wurden höchstens 2 g Millon'scher Base in einem starkwandigen, am einen Ende zugeschmolzenen Glasrohr ausgebreitet. Das andere Ende war mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch den ein dünnes Glasrohr bis an das andere Ende, ein zweites nur 1 cm weit hineinreichte. Das Ganze befand sich in einem schmiedeeisernen Schiessrohr, das selbst von einem Blechmantel, als Luftbad dienend, umgeben war. Durch das längere Glasrohr ein- und das kurze austretend, zirkulierte ein sorgfältig getrockneter Ammoniakstrom, während der äussere Blechmantel durch eine Flamme so angeheizt wurde, dass die Temperatur im Innern des dickwandigen Glasrohrs auf 125° konstant blieb. Die dazu erforderliche Stellung der Flamme war vorher durch ein Thermometer im Innern des Glasrohrs ermittelt worden.

Diese Vorsichtsmassregeln sind notwendig, weil die entstehende Verbindung bei höherer Temperatur unter vollkommener Zertrümmerung aller Glasteile sehr heftig explodiert.

Ist die Millon'sche Base im Ammoniakstrom eine halbe Stunde auf 125° erwärmt worden, so stellt das Produkt ein chokoladebraunes, amorphes Pulver dar, das man nach dem Abkühlen bei genügender Vorsicht auf Papier herauslaufen lassen kann. Es ist bei Stoss, Berührung mit scharfkantigen Gegenständen und bei stärkerer Erhitzung

äusserst explosiv. Im geschlossenen Gefäss mehrere Tage haltbar, zieht es doch leicht Feuchtigkeit an und verliert die explosiven Eigenschaften allmählich.

Mehrere Male wurde sehr reine, gänzlich kohlensäurefreie Millon'sche Base im Ammoniakstrom bei 125° entwässert, doch war das entstandene Produkt so explosiv, dass jedesmal beim Öffnen das Rohr zertrümmert wurde.

Zur Analyse wurde das erhaltene chokoladebraune Pulver mit getrocknetem Chloroform geschlämmt, um geringe Verunreinigungen zu entfernen. Zur Quecksilberbestimmung wurde die so gereinigte Substanz mit verdünnter Salzsäure, worin sie sich in wenigen Minuten klar auflöst, übergossen und Schwefelwasserstoff eingeleitet.

NHg_2OH: ber.: Hg 92,80 %, gef.: 92,69 %, 93,20 %.

Durch geeignete Versuchsanordnung lässt sich bestimmen, wieviel Wasser die Base $NHg_2O_3H_5$ beim Übergang in den braunen, explosiven Körper verliert. Ein mit Natronkalk und Ätzkali gefülltes, U-förmig gebogenes Rohr wurde mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und gewogen. Durch Einschaltung dieses Apparates in den austretenden Ammoniakstrom wurde das abgespaltene Wasser aufgefangen und durch Wägung bestimmt.

$NHg_2O_3H_5$: ber.: $2H_2O$ 7,71 %, gef.: 7,15 %, 7,33 %.

Damit ist die Zusammensetzung des explosiven braunen Körpers zu NHg_2OH bewiesen.

Ob man Millons Base eine halbe Stunde oder zwei Stunden lang im Ammoniakstrom erhitzt, ist gleichgiltig für die Zusammensetzung des Produktes. Man erhält stets einen Körper von der Analysenformel NHg_2OH. Eine Steigerung der Temperatur über 130° führt unfehlbar zur Explosion. Es folgt daraus, dass beim Erhitzen im trockenen Ammoniakstrom als schliessliches Entwässerungsprodukt nur der sauerstoffhaltige Körper NHg_2OH entsteht und nicht ein Nitrid N_2Hg_3. Ein solches wollen Hirzel[1]), Plantamour[2]) und Weyl[3]) aus Quecksilberoxyd im trockenen Ammoniakstrom bei 110° erhalten haben. Nach Versuchen von Prof. K. A. Hofmann entsteht aber auch aus trockenem Quecksilberoxyd und Ammoniakgas bei 110—120° nur das erwähnte sauerstoffhaltige Produkt NHg_2OH.

---

1) Jahrb. **1852**, 419.
2) Ann. **40**, 115.
3) Pogg. Ann. **121**, 601 und **131**, 539.

Ein Quecksilbernitrid N_2Hg_3 scheint nicht zu existieren.

Da Millons Base begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, so ist sie fast immer mit ihrem Karbonat verunreinigt; Salze der Millon'schen Base sind aber nach Versuch 4 nicht befähigt, Wasser abzuspalten. Deshalb ist auch der explosive Körper NHg_2OH meistens durch geringe Mengen Karbonat verunreinigt und muss deshalb vor der Analyse durch Schlämmen mit Chloroform gereinigt werden.

Versuch 4. Um zu untersuchen, ob Salze der Millon'schen Base ähnlich wie diese selbst Wasser abspalten können, wurden das Chlorid, Bromid und Nitrit über Schwefelsäure im Vacuum und im Ammoniakstrom wie im vorhergehenden Versuche getrocknet. Sämtliche Verbindungen hatten sich weder im Aussehen, noch im Verhalten geändert und zeigten beim trockenen Erhitzen noch Wassergehalt. Ebenso wenig hatte ein eingeschaltetes Röhrchen mit Ätzkali an Gewicht zugenommen. Temperaturerhöhung bis auf 180° führte zu beginnender Zersetzung unter Quecksilberausscheidung.

5. War aus dem Chlorid der Millon'schen Base der hypothetische Körper NHg_2Cl durch Wasserabspaltung nicht zu erhalten, so sollte versucht werden, ob er nicht aus dem explosiven NHg_2OH durch Salzsäure enstünde.

Hierzu wurde die braune Verbindung NHg_2OH sofort nach der Darstellung unter Äther in Eiskühlung mit Salzsäuregas behandelt. Sie blieb dem Aussehen nach unverändert, nach gutem Auswaschen mit Äther und Trocknen zeigte sie die vollen explosiven Eigenschaften wie vorher, hatte jedoch in geringer Menge Chlor aufgenommen, was auf die oben angedeutete Verunreinigung durch Karbonat der Millonschen Base schliessen liess. Ein durch Schlämmen gereinigtes Entwässerungsprodukt zeigte nach gleicher Behandlung nur minimalen Clorgehalt.

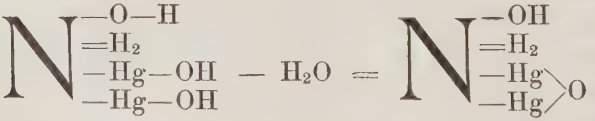
Also hat das Entwässerungsprodukt der Millon'schen Base NHg_2OH keine basischen Eigenschaften mehr. Diese Thatsache allein würde genügen, um die in Dammers Handbuch stehende, von Rammelsberg herrührende Formel $(NHg_2)_2O.5H_2O$ für die Millon'sche Base als unhaltbar zu erweisen. Denn was soll die Trennung der Gruppe $(NHg_2)_2O$ von den 5 Wassermolekülen anders bedeuten, als dass man diese nicht zur Konstitution mitrechnen will. Dies wäre dann berechtigt, wenn die Entfernung dieser Wassermoleküle gelänge, ohne bedeutende Veränderung der chemischen Eigenschaften. Meine Versuche zeigen jedoch, dass auf 4 Queck-

silberatome und 2 Stickstoffatome nur 4 Moleküle Wasser, nicht 5 entzogen werden können, und dass mit dieser Entziehung erstens die basischen Eigenschaften aufgehoben und gleichzeitig die explosiven Fähigkeiten entwickelt werden. Wenn aber der Wasserverlust solche bedeutenden Veränderungen nach sich zieht, dann muss das Wasser in der Konstitutionsformel mit inbegriffen sein und darf nicht wie etwa Krystallwasser abseits gestellt werden.

Zur Aufstellung einer Konstitutionsformel für die Millon'sche Base führen folgende Erwägungen:

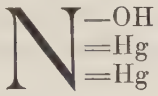
Die explosiven Eigenschaften des Entwässerungsproduktes NHg_2OH haben sicher wie in analogen Fällen (Dichlormerkuriazin: $ClHgNH—NHHgCl$, Knallgold: $AuNHNH_2$, Knallsilber: NAg_3 und die Knallplatine) ihren Sitz in gewissen Metallstickstoffbindungen. Denn die nicht substituierten Stammsubstanzen Hydrazin und Ammoniak sind nicht explosiv.

Nun ist die Millon'sche Base $NHg_2O_3H_5$ nicht explosiv, trotzdem in ihr Stickstoffquecksilberbindungen angenommen werden müssen, da sie sonst als nur additionelle Verbindung $2HgO + NH_3 + H_2O$ durch Einwirkung von Säuren in die Produkte der Komponenten gespalten werden müsste. Auch ihre Salze, die sich von der wasserärmeren Verbindung $NHg_2O_2H_3$ ableiten, sind nicht explosiv, denn, wie erwähnt, verliert Millons Base über Kali in einer Ammoniakatmosphäre ein Molekül Wasser und liefert die gelbe Verbindung $NHg_2O_2H_3$. Durch diesen Wasseraustritt ist das Verhalten nicht bemerkenswert geändert, hat demgemäss zu einer inneren Verknüpfung geführt, die keine wesentlichen Energieänderungen bedeutet. Dies erklärt sich einfach daraus, dass die Wasserabspaltung zwischen zwei an Quecksilber gebundenen Hydroxylgruppen stattgefunden hat, wodurch 2 Quecksilberatome durch ein Sauerstoffatom verbunden werden.



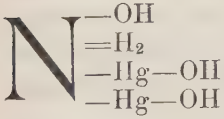
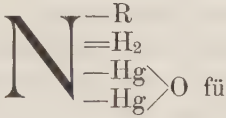
Wenn aber aus dem so gebildeten basischen Körper $NHg_2O_2H_3$ nochmals ein Molekül Wasser austritt, dann sind die explosiven Eigenschaften entwickelt. Jetzt erst treten also Bindungen auf, die sich qualitativ unverkennbar unterscheiden von den früher vorhandenen.

Am einfachsten und wahrscheinlichsten kommen hier Stickstoffquecksilberdoppelbindungen zustande. Dann hat das explosive Entwässerungsprodukt die Formel:



Dass dieser Körper keine basischen Eigenschaften mehr hat, trotzdem er ein substituiertes Ammoniumhydroxyd repräsentiert, ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, dass weder Knallgold, noch Knallsilber Säuren binden können, und dass nach Werner die Imidogruppe in den Fusko- und den Melanokobaltsalzen nur in besonderen Fällen basische Eigenschaften verrät.[1]) Überhaupt darf man Eigenschaften, die man an stabilen exothermischen Verbindungen, wie den substituierten organischen Ammonhydroxyden, beobachtet hat, nicht von labilen endothermischen Substanzen erwarten, nur weil sie einen ähnlichen Verbindungstypus repräsentieren.

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich für die Millon'sche Base und ihre Salze die schon früher gebrauchten Konstitutionsformeln:

 für die Base,  für die Salze.

Da nun aus Millon'scher Base kein wasserfreies Salz NHg_2Cl erhalten werden kann, so ist auch die Grundlage für die neuere Formulierung der Präcipitate $NHg_2Cl.NH_4Cl$ und $NHg_2Cl.3NH_4Cl$ entzogen. Wenn der Bestandteil NHg_2R in den Salzen der Millonschen Base $NHg_2R.H_2O$ und in den Präcipitaten wiederkehrt, so muss er für sich existenzfähig sein, wenn anders die Formulierung nach Art der Krystallwasserverbindungen und Hydrate berechtigt ist. Kann er aber, wie gezeigt worden ist, weder aus Salzen der Millonschen Base, noch aus der Verbindung NHg_2OH erhalten werden, dann gehören eben Wasser und Salmiak in die Konstitutionsformel mit einbezogen.

---

1) In der Sulfato- und Nitritoreihe; vgl. Ztschrft. f. anorg. Chem. **16**, 115.

Für die Konstitution der Präcipitate sind folgende Gesichtspunkte massgebend:

Die von Rammelsberg aufgestellten Formeln $NHg_2Cl.NH_4Cl$ und $NHg_2Cl.3NH_4Cl$ sind haltlos nach den Ergebnissen meiner Versuche, die hier kurz zusammengefasst werden sollen:

1. ist die zur Aufstellung der Formeln hauptsächlich herangezogene Verschiedenheit der Ammoniakmoleküle nicht vorhanden;
2. sind die Chloratome nicht verschieden reaktionsfähig, wie dies bei den Formeln Rammelsbergs zu erwarten wäre;
3. kann an Stelle von Ammoniak Monoäthylamin verwendet werden;
4. existiert kein NHg_2Cl;
5. sind die Präcipitate in verdünnten Säuren leicht löslich, was den Eigenschaften eines Salzes der Millon'schen Base widerspricht;
6. beweist die leichte Überführbarkeit des schmelzbaren Präcipitates $HgCl_2.2NH_3$ in $HgCl_2.2NH_4NO_3$ die Anwesenheit fertiger Ammoniakmoleküle.

Für den unschmelzbaren Präcipitat ist zwischen den Formeln I $Hg{=}NH_2Cl$ und II $Cl{-}Hg{-}NH_2$ zu wählen. Formel II ist wahrscheinlicher, weil Quecksilber die ausgesprochene Tendenz zeigt, zwei verschiedene Atome oder Gruppen zu binden, z. B. basische Chloride, Rabes Merkaptojodid[1]), organische Quecksilberverbindungen wie $Cl{-}Hg{-}CH_3$ und Hofmanns Oxymerkabide[2]), ferner chlorquecksilberschweflige Säure $Cl{-}Hg{-}SO_3Na$.[3])

Ferner würden sich an den Ammoniumstickstoff einer Verbindung $HgNH_2Cl$ andere Säuregruppen wie NO_3, SO_4 etc. vermutlich ebenso leicht binden können, wie das Chloratom. Ist aber das Quecksilberatom Träger des negativen Restes oder Atomes, so ist es bei dem grossen Unterschied zwischen Quecksilberhalogen- und Quecksilbersauerstoffverbindungen wohl verständlich, dass sich von den Sauerstoffsalzen keine dem unschmelzbaren Präcipitat $ClHgNH_2$ entsprechenden Verbindungen ableiten.

Für schmelzbaren Präcipitat ist anzunehmen, dass in einem

---

1) Ztschrft. f. anorg. Chemie **17**, 27.
2) Ber. **31**, 1904.
3) Ztschrft. f. phys. Chem. **9**, 205.

Molekül Quecksilberchlorid zwei Moleküle Ammoniak zwischen Quecksilberchlorid und Chlor eingelagert sind: $Hg(NH_3)_2Cl_2$.

Diese Formel erklärt die Reaktionsfähigkeit der Chloratome, die experimentell bewiesen ist. Auch lässt sich aus der Einlagerung der Ammoniakmoleküle zwischen Quecksilber und Halogen folgern, dass dieser Vorgang um so schwieriger erfolgt, je weniger beweglich das Halogen ist. Jod bindet sich an Quecksilber so zähe, dass das Jodid nur zum kleinen Teil mit Silbernitrat AgJ liefert. Daher bildet sich $Hg(NH_3)_2J_2$ nur bei starkem Überschuss von Ammoniak und zerfällt schon beim Liegen an der Luft wieder in Ammoniak und Quecksilberjodid. Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ zeigt sich gegen Natronlauge und gegen Silbernitrat so beständig, dass man annehmen muss, die Cyangruppen seien darin unbeweglich fest an Quecksilber gebunden. Dies wird noch dadurch bestätigt, dass Quecksilbercyanid in wässeriger Lösung den Strom nicht leitet; es liefert daher auch mit Ammoniak nur sehr unbeständige Additionsprodukte, die an der Luft wieder zerfallen.

Das vermeintliche Radikal Merkuriammonium.

Wie bereits erwähnt, sind die Anschauungen Rammelsbergs von Pesci auf eine grössere Anzahl ammoniakalischer Quecksilberverbindungen ausgedehnt worden. Er hat darüber zwei Abhandlungen veröffentlicht. In der ersten[1]) konstituiert er die Fällungen aus Quecksilberbromid und Ammoniak genau nach Analogie der Rammelsberg'schen Formeln zu $NHg_2Br.NH_4Br$ und $NHg_2Br.3NH_4Br$ und erwähnt ausserdem, dass die Verbindung $NHg_2Br.3NH_4Br$ auch aus alkoholischer Quecksilberbromidlösung durch Ammoniak entstehe, ganz entsprechend wie ich dies für den schmelzbaren Präcipitat gezeigt habe.

Einen gewissen Schein von Berechtigung für die Rammelsberg'sche Formulierung bringt Pesci, indem er die Verbindung Merkuriammoniumbromid NHg_2Br dargestellt haben will.

Einmal soll diese Verbindung entstehen aus Quecksilberbromid und Ammoniak und längeres Kochen mit Wasser als tieforangegelbes Pulver und ferner direkt aus Millon'scher Base und verdünnter Bromwasserstoffsäure als rein gelbes Pulver.

Ich erinnere daran, dass die entsprechende Chlorverbindung NHg_2OH_2Cl mit einem Molekül Wasser auftritt, das, wie ich nachgewiesen habe, mit zur Konstitution gehört, während eine Verbindung NHg_2Cl nicht existenzfähig ist.

1) Gaz. chim. ital. **19**, 509–526.

Ich habe nach beiden Angaben Pescis den fraglichen Körper NHg_2Br hergestellt. Das Aussehen stimmte vollkommen mit der Beschreibung überein. Für das orangegelbe Produkt, aus Brompräcipitat durch Kochen mit Wasser erhalten:

NHg_2Br: ber.: Hg 80,97 %, gef. 75,69 %.
Pesci fand: Hg 74,85 74,23 %.

Beim trockenen Erhitzen entweichen sichtbare Wassermengen.

Die Quecksilberbestimmungen zeigen, dass kein einheitliches Produkt NHg_2Br vorgelegen hat.

Für die Verbindung, die aus Millons Base mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entsteht, will ich die Analysenresultate Pescis und die meinigen neben einander anführen:

von Pesci gef.:		von mir gef.:	
Hg	81,05 %, 81,14 %	Hg	78,23 %, 79,00 %
N	2,60 2,82	N	2,63
Br	15,94 16,45	Br	15,15

Berechnet für:

NHg_2Br:		NHg_2OH_2Br:	
Hg	80,97 %	Hg	78,12 %
N	2,83	N	2,73
Br	16,19	Br	15,62

Schon allein auf Grund der von mir gefundenen Werte liesse sich eine Entscheidueg zu Gunsten der wasserhaltigen Formel NHg_2OH_2Br treffen.

Aber auch das qualitative Verhalten spricht dafür: beim Erhitzen der staubtrockenen Substanz entweichen Wasser und Ammoniak.

Es wurde eine Wasserbestimmung durch Verbrennen ausgeführt:

NHg_2OH_2Br: ber.: H_2O 3,52 %, gef.: 3,00 %.

Hierdurch erachte ich für erwiesen, dass dem Bromid der Millon'schen Base die Formel NHg_2OH_2Br zukommt und dass ein Merkuriammoniumbromid NHg_2Br nicht existiert.

Für die Konstitution der Brompräcipitate sind also dieselben Gesichtspunkte massgebend, wie für die entsprechenden Chlorverbindungen. Sie sind daher zu formulieren: Br—Hg—NH_2 und $Hg(NH_3)_2Br_2$.

Von der Fällung aus Quecksilberbromidlösung mit wässerigem Ammoniak bemerkt Pesci, dass sie im Gegensatz zum gewöhnlichen

weissen unschmelzbaren Präcipitat eine gelbliche Farbe zeige. Dies ist nicht vollkommen richtig. Die zunächst ausfallende Verbindung $BrHgNH_2$ ist reinweiss, nimmt aber in kurzer Zeit eine gelbe Farbe an, indem sie in das Bromid der Millon'schen Base übergeht. Diese Umwandlung wird hier schon durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur bewirkt, während bei der beständigeren Chlorverbindung gleichzeitiges Erwärmen erforderlich ist.

Im Verlauf seiner Arbeit bemerkte Pesci, dass die ammoniakalischen Quecksilberverbindungen vom Charakter der Millon'schen Base und der Präcipitate mit gesättigten Chlor-, Brom- und Jodammoniumlösungen schon in der Kälte Ammoniak entwickeln.

Diese Reaktion betrachtet er als eine spezifische Erkennungsreaktion auf Verbindungen, die das Radikal Merkuriammonium NHg_2 enthalten und benutzt sie weiterhin zur quantitativen Bestimmung des sog. Merkuriammonstickstoffes.

Er stellt folgende Reaktionsgleichungen auf:

A) $Hg_2NX + 3NH_4X = 2HgX_2 + 4NH_3$
B) $Hg_2NR' + 4NH_4X = 2HgX_2 + NH_4R' + 4NH_3$
C) $(Hg_2N)_2R'' + 8NH_4X\ 4HgX_2 + (NH_4)2R'' + 8NH_3$

Als Ammonsalz wählt er aus Zweckmässigkeitsgründen Brom-ammonium und führt die Bestimmungen in der Kälte aus, indem er das Reaktionsgefäss zusammen mit einem zweiten, ein gemessenes Volumen titrierter Säure enthaltendem Gefäss unter einer dichtschliessenden Glasglocke 48 Stunden stehen lässt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion gewöhnlich beendet und das entwickelte Ammoniak kann durch Titration ermittelt werden.

Diese Methode zum Nachweis des Merkuriammoniums und zur quantitativen Bestimmung des Merkuriammoniumstickstoffes wendet Pesci in dieser und einer zweiten Abhandlung [1]) auf eine grosse Reihe teils bekannter, teils von ihm neu dargestellter ammoniakalischer Quecksilberverbindungen an und findet Resultate, die mit seiner Formulierung als Salze und Doppelsalze des Merkuriammoniums sehr gut übereinstimmen.

Die Beobachtung, dass die angeführten Verbindungen mit Brom-ammonium den aufgestellten Gleichungen entsprechende Mengen Ammoniak entwickeln, ist vollkommen richtig. Man kann übrigens

---

1) Gaz. chim. ital. **20**, 485—504.

die Reaktion durch Kochen unbedenklich beschleunigen, da Bromammonium hierbei fast keine Zersetzung erleidet.

Eine gesättigte Bromammoniumlösung wurde eine halbe Stunde lang in einem Destillationsapparat mit vorgelegter $^1/_{10}$ normal Schwefelsäure gekocht, wobei nur 0,8 ccm Säure verbraucht wurden.

Ich habe auf diese Weise schmelzbaren und unschmelzbaren Präcipitat mit Bromammoniumlösung destilliert und Resultate erhalten, die mit den Reaktionsgleichungen Pescis wohl übereinstimmen:

$NHg_2Cl.NH_4Cl$ nach Rammelsberg und Pesci formuliert:
Ber.: N 11,13%, gef.: 11,38%;

$NHg_2Cl.3NH_4Cl$ nach Rammelsberg und Pesci formuliert:
Ber.: N 9,18%, gef.: 9,21%.

Nun aber ist diese Reaktion mit Bromammonium keineswegs den Quecksilberstickstoffverbindungen eigentümlich, sondern eine ganz allgemeine Reaktion aller anorganischen Merkuriverbindungen, in denen eine oder beide Valenzen des Quecksilberatoms nicht an Säurereste gebunden sind, also z. B. aller basischen Quecksilbersalze und auch des Quecksilberoxyds.

Für Quecksilberoxyd, als den extremsten Fall, habe ich diese Thatsache nachgewiesen.

1. Quecksilberoxyd wurde mit Bromammoniumlösung destilliert.

Nach der Gleichung: $HgO + 2NH_4Br = HgBr_2 + H_2O + 2NH_3$.
Ber.: N 12,96%, gef.: 12,64%, 11,43%.

2. Quecksilberoxyd wurde nach der Versuchsanordnung Pescis mit Bromammoniumlösung über 48 Stunden stehen gelassen.
Ber.: N 12,96%, gef.: 12,98%.

Auf Grund dieser soeben nachgewiesenen Thatsache lassen sich die Reaktionen der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen mit Bromammonium ohne Annahme des Radikals Merkuriammonium einfacher erklären, als Pesci auf Grund der Merkuriammoniumtheorie gethan hat. Z. B.

1. $2NH_2HgCl + 2NH_4Br = HgCl_2 + HgBr_2 + 4NH_3$;
2. $NH_2HgBr + NH_4Br = HgBr_2 + 2NH_3$;
3. $Hg(NH_3)_2Cl_2 + xNH_4Br = HgCl_2 + xNH_4Br + 2NH_3$;
4. $NHg_2OH_2Br + 4NH_4Br = 2HgBr_2 + BrNH_4 + H_2O + 4NH_3$.

In der dritten Gleichung ist das Bromammonium scheinbar an der Reaktion unbeteiligt. In Wirklichkeit aber verhindert es die

Bildung eines Salzes der Millon'schen Base, da dieses im Sinne der vierten Gleichung von Bromammonium zersetzt wird.

Es befindet sich nur noch eine Verbindung, die die Existenz eines Radikals Merkuriammonium NHg_2 rechtfertigen könnte, nämlich das Nitrat der Millon'schen Base, das von Rammelsberg und Pesci als normales Nitrat von der Zusammensetzung NHg_2NO_3 beschrieben wird.

Zur Darstellung erwärmt man am besten Millons Base mit verdünnter Salpetersäure und wascht das Produkt mit Salpetersäure von stetig zunehmender Verdünnung aus, zum Schluss mit Alkohol und Äther. Diese Art des Auswaschens ist erforderlich, weil auch verdünnte Salpetersäure das Nitrat der Base spurenweise in Merkurinitrat und Ammonsalz zersetzt, so dass bei Anwendung reinen Wassers als Waschflüssigkeit das Produkt mit basischem Merkurinitrat verunreinigt sein würde. Ein derartig verunreinigtes Produkt zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und backt in Klumpen zusammen, während die reine Substanz staubtrocken bleibt.

Für $NHg_2 . NO_3$: ber.: Hg 84,04 %, für $NHg_2OH_2 . NO_3$ ber.: Hg 80,97 %
gef.: Hg 83,12 %, 82,39 %, 82,14 %.

Wie bei dem Bromid der Millon'schen Base lässt sich auch hier auf Grund der Quecksilberbestimmung keine Entscheidung treffen.

Die staubtrockene Substanz entwickelt beim Erhitzen deutliche Wassermengen, die schwach sauer reagieren.

Eine Wasserbestimmung durch Verbrennung mit reichlich vorgelegten Reduktionsspiralen hat ergeben:

$NHg_2OH_2 . NO_3$: ber.: H_2O 3,64 %, gef.: 2,27 %.

Auch hier betrachte ich als erwiesen, dass das Nitrat der Millon'schen Base die Formel $NH_2Hg_2O . NO_3$ besitzt.

War schon bei dem einfachen Bromid und Nitrat der Millon'schen Base auf Grund der Quecksilberbestimmungen keine sichere Entscheidung über die Konstitution zu treffen, um so weniger gelingt dies bei komplizierteren Doppelverbindungen wie $NHg_2NO_3 . 3NH_4NO_3$ und $4NHg_2Br . 5NH_4Br$, die Pesci beschreibt, bei denen wegen des hohen Molekulargewichts und Wasserstoffgehaltes eine Wasserbestimmung nicht zum Ziele führt.

Dies sind übrigens die vier einzigen ausser den Präcipitaten als wasserfrei aufgestellten Verbindungen des Merkuriammoniums. Alle übrigen von Rammelsberg und namentlich Pesci beschrie-

benen Merkuriammoniumverbindungen werden mit Hydratwasser aufgeführt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

A) Beschrieben von Rammelsberg:

$NHg_2Cl + H_2O$
$(NHg_2)_2SO_4 + 2H_2O$
$(NHg_2)_2CO_3 + 2H_2O$
NHg_2NO_3 . . .

B) Beschrieben von Pesci:

$3NHg_2NO_3 . NO_3NH_4 + 2H_2O$
$NHg_2NO_3 . NO_3NH_4 + H_2O$
$NHg_2NO_3 . 2NO_3NH_4 + 2H_2O$
$NHg_2NO_3 . 3NH_4 . NO_3$ . . .

$(NHg_2)_2SO_4 . 3SO_4(NH_4)_2 + 4H_2O$
$7(NHg_2)_2SO_4 . SO_4(NH_4)_2 + 12H_2O$ (!)
$5(NHg_2)_2SO_4 . 14SO_4(NH_4)_2 + 16H_2O$ (!)
NHg_2Br . . .

$4NHg_2Br . 5NH_4Br$ . . .

In diesen Verbindungen ist also überall Wasser in die Konstitutionsformel mit einzubeziehen, so dass sie sich sämtlich von einem Salz der Millon'schen Base ableiten.

Da indessen die teilweise sehr komplizierten Doppelsalze von Pesci hauptsächlich auf Grund der Bromammoniumreaktion formuliert worden sind, deren Auslegung ich als irrtümlich nachgewiesen habe, so bleibt es dahingestellt, ob Verbindungen wie $5(NHg_2)_2SO_4 . 14SO_4(NH_4)_2 + 16H_2O$ oder unter Einbeziehung des Konstitutionswassers der Millonschen Base $= 5(NH_2Hg_2O)_2SO_4 . 14SO_4(NH_4)_2 + 6H_2O$ überhaupt existieren.

Ich habe in Vorstehendem nachgewiesen, dass das Radikal Merkuriammonium NHg_2 in keiner bisher bekannten Verbindung existiert, und dass der vermeintliche Nachweis Pescis mit Bromammonium auf einer irrigen Deutung der Thatsachen beruht. Die einzige Verbindung, in der die Atomgruppierung NHg_2 vorkommt, ist das explosive Entwässerungsprodukt NHg_2OH der Millon'schen Base, das zur Salzbildung nicht befähigt ist, so dass man füglich von keinem Radikal Merkuriammonium reden kann.

Bedauerlicherweise hat Pesci die Merkuriammoniumtheorie auch auf Verbindungen angewandt, bei denen die Unwahrscheinlichkeit

geradezu augenfällig ist. Am Schluss seiner zweiten Abhandlung[1]) zieht er die Verbindungen $HgJ_2 . NH_3$ und $HgJ_2 . 2NH_3$ in den Kreis seiner Betrachtungen.

Beide sind nach seiner eigenen Beschreibung sehr unbeständige Substanzen, die schon an der Luft in HgJ_2 und NH_3 zerfallen und geradezu hierdurch ihren additionellen Charakter offenbaren.

Nichts destoweniger gibt Pesci der Verbindung $HgJ_2 . 2NH_3$ die Formel $NHg_2J . 3JNH_4$ entsprechend dem schmelzbaren Präcipitat.

Bei der Verbindung $HgJ_2 . NH_3$ konstatiert er, dass durch Wasser neben Quecksilberjodid und Ammoniak in geringer Menge das Jodid der Millon'schen Base entsteht. Ich erinnere daran, dass aus Quecksilberjodid und wässerigem Ammoniak dieses Jodid dargestellt werden kann. Pesci stellt nun für $HgJ_2 . NH_3$ und seine Zersetzung durch Wasser folgende geradezu ungeheuerliche Formel und Reaktionsgleichung auf:

$3NHg_2J . 4HgJ_2 . 8NH_4J$ soll sich mit Wasser zersetzen nach der Gleichung:

$$3 . [3NHg_2J . 4HgJ_2 . 8NH_4J] = NHg_2J + 28HgJ_2 + 32NH_3 \text{ (!)}$$

Verschiedene Reaktionen der Präcipitate und der Millon'schen Base.

Bevor ich zur Besprechung der neu aufgefundenen Klasse der Quecksilberhydrazinverbindungen übergehe, will ich mehrere Reaktionen mitteilen, die an den Präcipitaten und der Millon'schen Base beobachtet worden sind, die Frage nach der Konstitution aber nicht unmittelbar berühren.

Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure.

Diazobenzolsulfosäure reagiert mit beiden Präcipitaten unter Bildung der gleichen Verbindung.

Rührt man schmelzbaren oder unschmelzbaren Präcipitat mit Diazobenzolsulfosäure und Wasser zu einem dünnflüssigen Brei an, so beginnt eine langsam verlaufende Reaktion unter Stickstoffentwicklung und zunehmender Gelbfärbung. Nach 10—14 Tagen ist beinahe sämtlicher Präcipitat verschwunden, und aus der durch Farbstoff stark verunreinigten Reaktionsmasse lassen sich durch Schlämmen und

---

1) Gaz. chim. ital. **20**, 500—504.

Waschen mit Wasser strohgelbe, kleine Krystallnadeln gewinnen. Die zurückbleibende Flüssigkeit reagiert sauer und enthält viel Ammonsalze.

Die Reaktion verläuft mit schmelzbarem Präcipitat leichter und vollkommener als mit unschmelzbarem.

$HgCl_2 . 2C_6H_4N_2SO_3$: ber.:	Hg	31,30 %	gef.:	33,66 %,	33,39 %
„	N	8,76	„	8,41	8,53
„	Cl	11,11	„	11,31	11,10
„	C	22,53	„	22,31	21,34
„	H	1,25	„	1,53	1,68
„	S	10,01	„	9,67	

Die Verbindung reagiert sauer auf Lakmus; beim Erhitzen im Rohr verpufft sie unter Quecksilberausscheidung. Sie ist in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich. Mit Kalilauge tritt Gelbfärbung, mit Soda Rotfärbung ein, mit Ammoniak lebhafte Stickstoffentwicklung unter Metallausscheidung. Jodkalium zersetzt, alkoholische Jodlösung wirkt nicht ein. Salzsäure zersetzt und löst bis auf einen geringen Rückstand von Calomel klar auf.

Durch Kochen mit Wasser wird aller Stickstoff als solcher frei.

Ber.: N 8,76 %, gef.: 9,10 %.

Bei der Reaktion zwischen schmelzbarem Präcipitat und Diazobenzolsulfosäure werden auf jedes Molekül Präcipitat vier Atome Stickstoff entwickelt.

Die Messung geschah in der Weise, dass eine abgewogene Menge Präcipitat mit überschüssiger Diazobenzolsulfosäure in einem kleinen mit Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen in einem Raum mit gleichbleibender Temperatur ca. 10 Tage aufgestellt wurde, wobei der entwickelte Stickstoff in einem Eudiometerrohr aufgefangen wurde.

Auf $Hg(NH_3)_2Cl_2$: ber.: 4N 18,26 %, gef.: 18,28 %.

Unschmelzbarer Präcipitat entwickelt mit Diazobenzolsulfosäure unter gleichen Bedingungen nur 2,5 % Stickstoff, also auf zwei Moleküle Präcipitat ein Atom.

Zusatz von Soda zu den Reaktionsgemischen bewirkt eine rasche Zersetzung der Diazobenzolsulfosäure und verhindert so eine Reaktion mit der Quecksilberverbindung. Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure hebt jede Einwirkung auf.

Der Reaktionsverlauf zwischen schmelzbarem Präcipitat $Hg(NH_3)_2Cl_2$ und Diazobenzolsulfosäure kann aufgefasst werden als einfacher Austausch der beiden Ammoniakmoleküle gegen zwei Moleküle der Diazoverbindung, wobei die Ammoniakmoleküle weitere zwei Moleküle der Diazobenzolsulfosäure unter Stickstoffentwicklung zersetzen.

Mit unschmelzbarem Präcipitat ist der Reaktionsverlauf entschieden komplizierter.

Auffallender Weise ist es mir nicht gelungen, aus Quecksilberchlorid und Diazobenzolsulfosäure die Verbindung [$HgCl_2$. 2 Diazobenzolsulfosäure] direkt zu erhalten, während eine analoge Verbindung aus Quecksilbercyanid und Diazobenzolsulfosäure entsteht:

$Hg(CN)_2 . 2C_6H_4N_2SO_3$:	ber.:	Hg	32,26 %	gef.:	32,86 %
	„	N	13,55	„	12,96
	„	C	27,10	„	27,18
	„	H	1,29	„	1,82
	„	S	10,32	„	9,43

Dieser Körper wird erhalten durch Vermischen breiartiger Diazobenzolsulfosäure und festen Quecksilbercyanids. Die Reaktion verläuft ohne Gasentwicklung in ein bis zwei Tagen. Das Produkt stellt fast reinweisse, lebhaft glasglänzende Krystalle von Prismenform dar. Beim trockenen Erhitzen verpufft es lebhaft. Durch Kochen mit Säuren entweicht Stickstoff. Wasser von 60° spaltet die Verbindung in Quecksilbercyanid und Diazobenzolsulfosäure, die beim Abkühlen fast rein auskrystallisiert.

Aus Millons Base und Diazobenzolsulfosäure konnte kein einheitliches Produkt gewonnen werden. Es trat zwar Reaktion unter Stickstoffentwicklung ein, doch war die nach häufigem Waschen erhaltene, fein krystallinische Masse unter dem Mikroskop sehr stark mit amorphen Gemengteilen verunreinigt, so dass keine brauchbaren Analysenresultate gewonnen wurden.

Einwirkung von Diazobenzolnitrat.

Wässeriges Diazobenzolnitrat wurde unter Zusatz von Eis mit den Präcipitaten zusammengebracht. Es trat lebhafte Reaktion ein unter stürmischer Stickstoffentwicklung. Aus den durch Farbstoff und Schmieren stark verunreinigten Reaktionsgemengen konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Auf Millons Base wirkt Diazobenzolnitrat unter gleichen Bedingungen sehr lebhaft ein unter Bildung des Nitrats der Base.

$NH_2Hg_2O.NO_3$: ber.: N 5,66 %, gef.: 5,03 %.

Das qualitative Verhalten stimmte damit überein.

Einwirkung von Kaliumpermanganat.

Auf die Präcipitate ist Permanganat ohne sichtliche Einwirkung.

Millons Base geht durch Erwärmen mit Permanganatlösung in ein anfangs hellgrünes, später schön dunkelgrünes Pulver über, wobei die Flüssigkeit stark alkalische Reaktion annimmt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht daraus ein rotbraunes Pulver von der Farbe des roten Phosphors, das mit Alkali wieder die grüne Verbindung liefert.

Diese beiden Verbindungen sind als das Manganat und Permanganat der Millon'schen Base zu betrachten. Mit Salzsäure entwickeln sie Chlor, enthalten Mangan und werden durch schweflige Säure reduziert.

Einwirkung ätherischer Jodlösung.

Millons Base wird durch ätherische Jodlösung in ein chokoladebraunes Pulver verwandelt, das seiner grösseren Menge nach das Jodid der Millon'schen Base darstellt. Beim trockenen Erhitzen zersetzt es sich unter Zischen, bisweilen mit indigoblauer Flamme. Mit starker Salpetersäure erwärmt, entweichen Joddämpfe.

Auf die Präcipitate wirkt ätherische Jodlösung langsam ein unter Bildung von Quecksilberjodid ohne wahrnehmbare Stickstoffentwicklung. Der grössere Teil der Präcipitate bleibt anscheinend unverändert.

Auffallend ist das Resultat beim unschmelzbaren Präcipitat, wobei der weisse Rückstand nach Entfernung des Quecksilberjodids sich im Verhalten und der Zusammensetzung dem schmelzbaren Präcipitat nähert.

Bei einem Versuch wurde unschmelzbarer Präcipitat mit überschüssiger ätherischer Jodlösung einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht und noch 14 Tage stehen gelassen. Der weisse Rückstand schmolz beim Erhitzen wie der schmelzbare Präcipitat.

$Hg(NH_3)_2Cl_2$: ber.: Hg 65,57 %, gef.: 67,65 %
„ N 9,18 „ 8,69

Der Mechanismus dieser Reaktion bleibt noch unaufgeklärt.

Alkoholische und namentliche wässerige Jodlösungen wirken auf die Präcipitate und Millons Base unter Bildung von Quecksilberjodid und Jodstickstoff rasch ein.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Essigsäureanhydrid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Bei höherer Temperatur findet eine Reaktion statt, die jedoch nur zu einem Gemenge von Zersetzungsprodukten führt.

Der unschmelzbare Präcipitat, Millons Base und das Chlorid der Base wurden mit Essigsäureanhydrid mit und ohne Zusatz von Pyridin oder etwas konzentrierter Schwefelsäure auf 100° und höhere Temperatur erwärmt. Die Reaktionsprodukte waren kohlenstoffhaltig, aber niemals einheitlich und meistens durch Merkuroverbindungen verunreinigt. Auch durch verschiedenartige Lösungsmittel liess sich kein einheitliches Produkt erhalten.

Aus dem Reaktionsgemisch von dem Chlorid der Millon'schen Base mit Essigsäureanhydrid und etwas konzentrierter Schwefelsäure wurde einmal in sehr geringer Menge eine weisse Verbindung erhalten, die sich in Natronlauge löste und mit Säure wieder ausfiel; vermutlich eine Quecksilberverbindung eines Mono- oder Diacetamids.

Die Versuche mit Essigsäureanhydrid waren in der Absicht angestellt worden, die Wasserstoffatome des unschmelzbaren Präcipitats und der Millon'schen Base in Reaktion zu ziehen unter Beibehaltung der übrigen Konfiguration dieser Verbindungen.

Man kann aber allgemein aussagen, dass die bei organischen Verbindungen charakteristischen Reaktionen bestimmter Gruppen bei anorganischen Verbindungen mit ähnlicher Atomgruppierung keineswegs zu erwarten sind. Z. B. liegt in den von K. A. Hofmann und Wiede[1]) bearbeiteten Nitrosoverbindungen des Eisens sicherlich mehrfach die Nitrosogruppe NO vor, die jedoch keine der ihr in organischen Verbindungen eigentümlichen Reaktionen gibt. Sogar lässt sich Dinitrosoeisenmerkaptid aus Hydrazinhydrat umkrystallisieren. Auch die Amidogruppen und Imidogruppen der Phosphame sind gegen ein Nitrierungsgemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure beständig. Es ist also keineswegs auffallend, dass auch die Amidogruppe des unschmelzbaren Präcipitats nicht mit Essigsäureanhydrid reagiert unter glatter Bildung eines acylierten Präcipitates.

---

1) Ztschrft. f. anorg. Chem. **8**, 318, **9**, 295.

III. Verbindungen von Hydrazin mit Quecksilbersalzen.

Curtius und Schrader[1]) haben aus Hydrazinsalzen mit den mannigfaltigsten Metallsalzen Doppelsalze dargestellt. Ferner haben sie aus Zink-, Cadmium- und Nickelsalzen durch Einwirkung von Hydrazinhydrat Verbindungen erhalten, in denen Hydrazin wie Ammoniak durch Addition zu dem Metallsalz hinzugetreten ist.

Sie erwähnen ausserdem eine gelbe Verbindung, die sie durch Fällen einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid und Diammoniumchlorid mit Ammoniak erhielten. Wegen zu grosser Zersetzlichkeit dieser Verbindung konnten sie nur eine angenäherte Stickstoffbestimmung ausführen, die 5,5 % N ergab.

Verbindungen, durch Addition von Hydrazin an Quecksilbersalze entstanden, waren bisher unbekannt. Ich habe folgende Verbindungen dieser Art dargestellt:

1. $HgCl_2 . N_2H_4$
2. $Hg_2Cl_2N_2H_2$
3. $HgBr_2 . N_2H_4$
4. $Hg_2Br_2N_2H_2$
5. $HgJ_2 . N_2H_4$
6. $Hg(CN)_2 . N_2H_4$
7. $HgSO_4 . N_2H_4$
8. $Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$
9. $Hg(NO_2)_2 . N_2H_4$
10. $Hg . Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$

Halogenverbindungen des Quecksilbers mit Hydrazin. Dichlormerkuriazin und Dibrommerkuriazin.

$HgCl_2 . N_2H_4$ entsteht, wenn man zu einer mit Eis gekühlten, alkoholätherischen Lösung von Quecksilberchlorid eine ebensolche von Hydrazinhydrat zufügt und am besten einen Überschuss der Base vermeidet, weil sonst leicht Reduktion eintritt. Es fällt sogleich ein weisser Körper in käsigen Klumpen, der beim Schütteln bisweilen krystallinische Beschaffenheit annimmt. Man saugt unter Ausschluss von Wasser möglichst schnell ab, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum. In völlig trockenem Zustande ist die Verbindung ziemlich beständig, durch Feuchtigkeit tritt leicht Reduktion ein.

Der ganz reine Körper löst sich in Mineralsäuren vollkommen klar auf; ist er aber schon etwas zersetzt, so bleibt ein mehr oder minder grosser Rückstand von Calomel. Beim Erhitzen erfolgt schnelles Aufzischen, niemals Explosion.

---

1) Journ. f. pr. Chem. **50**, 333.

$HgCl_2N_2H_4$:	ber.:	Hg	66,01 %,	gef.:	66,63 %
	„	N	9,24	„	8,71
	„	Cl	23,44	„	22,55
	„	H	1,32	„	1,91

Diese Verbindung reiht sich den von Curtius und Schrader dargestellten Körpern $ZnCl_2.2N_2H_4$, $CdCl_2.2N_2H_4$, $ZnSO_4.2N_2H_4$ und $NiSO_4.3N_2H_4$ an. Sie ist ein Analogon zu den Metallammoniaksalzen.

$Hg_2Cl_2N_2H_2$ entsteht aus der eben beschriebenen Verbindung durch Wasser, wobei die weisse Farbe in Hellgelb übergeht. Bequemer fällt man den Körper aus der gemischten wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat oder -chlorid und Sublimat mit Natriumacetat. Die zuerst sich bildenden, fast reinweissen Flocken werden in wenigen Sekunden zu einem schwach gelben, schweren Niederschlag. Dieser wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Verbindung ist in feuchtem, selbst ätherfeuchtem Zustand ungefährlich. Vollkommen trocken dagegen explodiert sie heftig durch Erhitzen, Reiben und Stoss, bisweilen auch schon durch Berühren mit steifem Papier.

Salzsäure und Salpetersäure lösen leicht, Essigsäure etwas schwieriger, doch bleiben stets kleine Mengen Calomel zurück. Die salzsaure Lösung des Körpers lässt auf Zusatz von Kaliumbikarbonat dieselbe Verbindung wieder fällen. Doch lässt auch das so gereinigte Produkt beim Lösen eine erhebliche Trübung zurück. Durch Alkalien, auch Ammoniak, erfolgt sofort Zersetzung unter heftiger Stickstoffentwicklung und Quecksilberausscheidung, ebenso beim Kochen mit Wasser.

Zur Analyse wurde der beim Lösen in verdünnter Salz- und Salpetersäure ungelöst bleibende Rückstand von Calomel besonders bestimmt und die Resultate auf die verminderte angewandte Substanz umgerechnet.

Zur Stickstoffbestimmung musste die Substanz im Schiffchen mit Wasser befeuchtet und mit Bleichromat gemischt werden.

$Hg_2Cl_2N_2H_2$:	ber.:	Hg	79,84 %,	gef.:	79,07 %
	„	N	5,59	„	5,71
	„	Cl	14,17	„	14,05

Wasserstoff wurde nicht bestimmt, weil die Verbindung mit Tetrachlorkohlenstoff befeuchtet noch zu lebhaft verpufft, um eine Verbrennung zu gestatten.

$HgBr_2 . N_2H_4$ und $Hg_2Br_2N_2H_2$. Quecksilberbromid reagiert der Chlorverbindung völlig analog. Aus einer alkoholischen Lösung von Quecksilberbromid erhält man durch Hydrazinhydrat eine weisse Verbindung, die sich beim Erhitzen ruhig zersetzt. Daraus entsteht mit Wasser am besten auf Zusatz von Natriumacetat eine blassgelbe, schwere Verbindung, die beim Erhitzen lebhaft explodiert.

Um die Verbindung $Hg_2Br_2N_2H_2$ auf wässerigem Wege herzustellen, stumpft man Hydrazinnitrat- oder -Sulfatlösung am besten mit Kaliumbikarbonat ab und fügt Quecksilberbromidlösung im Überschuss hinzu. Ziemlich bald erfolgt die Abscheidung eines gelben, körnigen Pulvers von den beschriebenen Eigenschaften.

Die beiden Hydrazinverbindungen $HgCl_2 . N_2H_4$ und $Hg_2Cl_2N_2H_2$ lassen sich mit den Ammoniakverbindungen $HgCl_2 . (NH_3)_2$ und $ClHgNH_2$ den Präcipitaten in Parallele stellen.

Wie Quecksilberchlorid durch Aufnahme von zwei Ammoniakmolekülen den schmelzbaren Präcipitat $HgCl_2 . 2NH_3$ liefert, so bildet es mit einem Hydrazin, das zwei Ammoniakmolekülen gleichwertig ist, ein entsprechendes Anlagerungsprodukt $HgCl_2 . N_2H_4$. Beide Verbindungen sind sich äusserlich ähnlich.

Andererseits aber ist $HgCl_2 . N_2H_4$ auch der hypothetischen Verbindung $HgCl_2 . NH_3$ vergleichbar. Wie diese unter Salzsäureabspaltung den unschmelzbaren Präcipitat $ClHgNH_2$ liefert, so spaltet $HgCl_2 . N_2H_4$ unter Zuhilfenahme eines zweiten Quecksilberchloridmoleküls zweimal Salzsäure ab und geht über in die Verbindung $Hg_2Cl_2N_2H_2$.

Dieser Übergang von $HgCl_2 . N_2H_4$ in $ClHg—NH—NH—HgCl$ durch Wasser verläuft dann nach der Gleichung:

$$2HgCl_2 . N_2H_4 = N_2H_4 . 2HCl + Hg_2Cl_2N_2H_2.$$

Bei der Darstellung aus wässeriger Lösung von Hydrazinsalz, überschüssigem Quecksilberchlorid und Natriumacetat bildet sich zunächst die Verbindung $HgCl_2 . N_2H_4$, diese spaltet in der beschriebenen Weise Salzsäure ab, die dann durch Natriumacetat abgestumpft wird. Diese Reaktionen sind stets von Reduktionserscheinungen des Hydrazins begleitet, weshalb Calomel mit auftritt.

Ein interessanter Schluss ergibt sich aus der Vergleichung der Verbindungen $HgCl_2 . N_2H_4$, $Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$ mit der eben besprochenen $Hg_2Cl_2N_2H_2$. Nur diese Verbindung ist explosiv, die anderen nicht.

Wollte man die Explosivität zurückführen auf die dem Charakter der Zersetzungsprodukte nach zu erwartende Energie, dann sollte man erwarten, dass die Verbindung $Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$ noch viel explosiver sei, während doch dieser Körper, wie später mitgeteilt wird, sich ruhig zersetzt. Was das Chlorid $Hg_2Cl_2N_2H_2$ von den anderen Quecksilberhydrazinverbindungen auszeichnet, sind zwei Quecksilberbindungen an Hydrazinstickstoff. Denn es gibt mit Salzsäure ohne Weiteres Quecksilberchlorid und Hydrazin, was ungezwungen zu den Formeln $(ClHg)_2N—NH_2$ oder ClHgNH—NHHgCl führt. Die explosiven Eigenschaften müssen demnach in diesen Quecksilberstickstoffbindungen begründet sein.

Für die Bromverbindungen $HgBr_2 . N_2H_4$ und $Hg_2Br_2N_2H_2$ gelten die gleichen Erwägungen wie für die Chlorverbindungen.

Quecksilberjodid und Quecksilbercyanid liefern mit Ammoniak nur unbeständige Additionsprodukte $HgJ_2 . NH_3$, $HgJ_2 . 2NH_3$ und $Hg(CN)_2 . NH_3$, $Hg(CN)_2 . 2NH_3$, die leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen und nicht befähigt sind, unter Abspaltung von Säure eine dem unschmelzbaren Präcipitat entsprechende Verbindung zu liefern.

In diesem Sinne reagieren beide Quecksilbersalze auch mit Hydrazin.

$HgJ_2 . N_2H_4$. Eine alkoholische Merkurijodidlösung scheidet auf Zusatz von Hydrazinhydrat diese Verbindung aus, die in kleinen Nadeln von mattem Glanze und intensiv gelber Farbe krystallisiert. Ein Überschuss von Hydrazinhydrat führt leicht zu Reduktion.

Die Verbindung ist ziemlich beständig, wird aber unter dem Einfluss des Lichtes leicht grau. Mit Wasser tritt rasch Spaltung in Quecksilberjodid und Hydrazinhydrat ein; die Flüssigkeit reagiert dann alkalisch. Im selben Sinne zerfällt sie durch Einwirkung verdünnter Säuren. Mit Alkalilauge findet lebhafte Reduktion unter Stickstoffentwicklung statt.

$Hg(CN)_2 . N_2H_4$ erhält man aus einer alkoholischen Cyanidlösung durch Hydrazinhydrat in reinweissen, glänzenden Krystallnadeln. Schmelzpunkt 126° unter Zersetzung.

$Hg(CN)_2 . N_2H_4$:	ber.:	Hg	70,42 %	gef.:	70,24 %
	„	$^1/_2$N	9,86	„	10,01

Die Verbindung löst sich in Wasser sehr leicht auf unter Zerfall in die Komponenten. Mit Alkalilauge tritt nur langsam Reduktion ein, entsprechend der grossen Beständigkeit des Quecksilbercyanids.

Die angewandte Methode der gesonderten Hydrazinstickstoffbestimmung wird bei der folgenden Verbindung beschrieben.

Weitere Quecksilberverbindungen mit Hydrazin.

$Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$ entsteht aus einer mässig sauren Lösung von Merkurinitrat durch Hydrazinnitrat als anfangs käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, der beim Schütteln fein krystallinisch wird. Er ist nicht explosiv, sondern verzischt beim Erhitzen unter Stickoxydbildung mit schwach leuchtender Flamme, reagiert sauer auf Lakmus und löst sich in Salzsäure und Salpetersäure.

$Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$:	ber.:	Hg	56,18 %	gef.:	56,40 %
	„	N	15,73	„	15,25
	„	H	1,12	„	1,24

Zur gesonderten Bestimmung des Hydrazinstickstoffs wurde ein kleines Fraktionierkölbchen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Tropftrichter und ein Zuleitungsrohr hineinragten. Das Destillationsrohr des Kölbchens war mit einem Azotometer verbunden. In diesem Apparat wurde eine abgewogene Menge der Verbindung mit wenig Wasser und überschüssigem Merkurisalz versetzt und nach dem Austreiben der Luft durch einen Kohlensäurestrom Natronlauge aus dem Tropftrichter zufliessen lassen. Der entwickelte Stickstoff wurde durch einen Kohlensäurestrom unter gelindem Erwärmen in das Azotometer übergetrieben.

Auf diese Weise wurden 7,78 % N, also die Hälfte der theoretischen Gesammtmenge 15,72 % gefunden. Hierdurch ist bewiesen, dass von den vier Stickstoffatomen zwei als Hydrazin und zwei als Salpetersäure vorliegen.

$HgSO_4 . N_2H_4$ entsteht, wenn man Merkurinitratlösung mit Hydrazinsulfat versetzt, als feinpulveriger, amorpher, weisser Niederschlag.

Ber.:	Hg	60,98 %	gef.:	60,59 %
„	N	8,54	„	8,46
„	SO_4	29,27	„	30,20

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung ruhig, mit Natronlauge tritt Reduktion ein.

$Hg(NO_2)_2N_2H_4$. Diese Verbindung konnte nicht in reinem Zustande abgeschieden werden und ist so unbeständig, dass sie sich der Analyse entzieht. Zur Darstellung leitet man in wässeriges Hydrazin-

hydrat Kohlensäure bis zur Sättigung und gibt die erhaltene Karbonatlösung zu einer Lösung von Merkurinitritkaliumnitrit $Hg(NO_2)_2 . 2KNO_2$. Es fällt ein flockiger, weisser Niederschlag, der schnell durch Reduktion grau wird. Versetzt man sofort mit Alkohol und saugt ab, so erhält man die Verbindung als weisses, amorphes Pulver, das sich jedoch, sobald es ganz trocken geworden ist, von selbst unter Rauchbildung und Zurücklassung von Tröpfchen metallischen Quecksilbers ruhig zersetst.

Lässt man auf Merkurinitritkaliumnitrit ein anderes Hydrazinsalz als das Karbonat einwirken, z. B. Hydrazinsulfat, so bildet sich die Verbindung der entsprechenden Säure unter Zersetzung des Nitrits, in diesem Falle $HgSO_4 . N_2H_4$.

$Hg . Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$. Merkuronitrathydrazin entsteht durch Vereinigen mässig saurer Lösungen von Merkuronitrat und Hydrazinnitrat als amorpher, weisser Niederschlag. Das so gewonnene Produkt muss mit schwach salpetersaurem Wasser ausgewaschen werden, da es durch reines Wasser unter Quecksilberausscheidung zersetzt wird.

Ber.:	Hg	71,94 %	gef.:	71,51 %
„	N	10,07	„	9,99, 10,07 %
„	$^1/_2$N	5,03	„	5,14
„	H	0,72	„	0,88

Die Quecksilberbestimmung wurde nach der Oxydation mit Salpetersäure zu Merkurisalz und Abdampfen mit Salzsäure durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als HgS ausgeführt.

Der Hydrazinstickstoff wurde durch Oxydation mit Merkurisalz und Natronlauge bestimmt.

Die Verbindung ist wie die vorhergehenden in verdünnter Salpetersäure löslich und wird durch Alkalien zersetzt.

Sie beansprucht erhöhtes Interesse, da zu ihr keine irgend analoge Verbindung des Ammoniaks bekannt ist. Merkurosalze reagieren wie Pesci[1]) gezeigt hat, mit Alkalien wie die entsprechenden Merkurisalze plus metallisches Quecksilber, indem die entstehende Merkuriverbindung stets durch fein verteiltes Metall schwarz gefärbt erscheint. Da die Hydrazinverbindung in saurer Lösung gebildet wird, so tritt dieser Zerfall nicht ein. Aber auch hier reagiert das Merkurosalz mit der doppelten Formel $(HgNO_3)_2 . N_2H_4$ oder in eben erörtertem Sinne wie Merkurinitrat plus Quecksilber $Hg . Hg(NO_3)_2 N_2H_4$.

1) Gaz. chim. ital. 21b, 569—580.

IV. Einige Reaktionen des Dichlormerkuriazins: $Hg_2Cl_2N_2H_2$.

Ein Diacethylhydrazin.

Von den beschriebenen Quecksilberhydrazinverbindungen wurde das Dichlormerkuriazin $Hg_2Cl_2N_2H_2$ etwas eingehender untersucht.

Es erschien zunächst erforderlich, festzustellen, ob wirklich ein Hydrazinderivat und nicht etwa eine Verbindung des hypothetischen Imids vorliege. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge der Verbindung mit verdünnter Salzsäure zersetzt, im Scheidetrichter mit Benzaldehyd durchgeschüttelt und das nach Verlauf von zwei Stunden gebildete gelbe Benzalazin mit Äther extrahiert. Nach Verjagen des Äthers wurde durch verdünnte Schwefelsäure Hydrazinsulfat zurückgebildet und als solches gewogen.

Ber.: N 5,59%, gef.: 4,45%.

Hiermit ist erwiesen, dass in der Verbindung $Hg_2Cl_2N_2H_2$ ein substituiertes Hydrazin vorliegt, das mit Salzsäure wieder Hydrazinsalz liefert.

Durch Einwirkung von freiem Halogen wird das Dichlormerkuriazin in ähnlicher Weise zerlegt wie Hydrazinhydrat selbst. Dieses wird nach Curtius[1]) z. B. durch Jod zu Stickstoff oxydiert und der entstehende Jodwasserstoff bindet weitere Base zum Salz. Ähnlich wird hier z. B. durch Chlor Quecksilberchlorid, Stickstoff und Salzsäure gebildet, die weitere Mengen in Quecksilberchlorid und Hydrazinsalz spaltet.

Zur Ausführung des Versuches wurde Tetrachlorkohlenstoff mit Chlorgas gesättigt und diese Lösung in anfänglich sehr kleinen Mengen zu einigen Grammen der in Tetrachlorkohlenstoff suspendierten Verbindung zugegeben. Ohne Verdünnungsmittel bewirkt Chlorgas Explosion.

Die Reaktion verläuft unter mässiger Erwärmung und allmählicher Stickstoffentwicklung. Die Chlorlösung wurde unter Umschütteln und Eiskühlung so lange zugegeben, bis die überstehende Flüssigkeit dauernd gelblich blieb und kein Chlor mehr absorbiert wurde. Das reinweisse Produkt wurde abgesaugt und in heissem Alkohol gelöst, wobei nur ein geringer Rückstand blieb. Beim Erkalten schieden sich glänzende Krystallblättchen aus vom Schmelzpunkt 157°.

---

1) Dammer, II, 1, 12.

Die Verbindung ist ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid mit einem Hydrazinchlorhydrat.

$HgCl_2 . N_2H_5Cl$: ber.:	Hg	58,91 %	gef.:	59,23 %
„	N	8,25	„	8,16
„	Cl	31,37	„	30,54
„	H	1,47	„	1,65

Curtius und Schrader[1]) haben ein Doppelsalz: $HgCl_2 . 2N_2H_5Cl$ vom Schmelzpunkt 178° dargestellt durch Vereinigen alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und salzsaurem Hydrazin. Giesst man eine heisse alkoholische Lösung von salzsaurem Hydrazin in eine ebensolche, gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid, so scheidet sich beim Erkalten nicht das von Curtius und Schrader erhaltene Doppelsalz aus, sondern das eben beschriebene $HgCl_2 . N_2H_5Cl$; gefundener Schmelzpunkt 157°.

Ber.: N 8,25 %, gef.: 8,27 %.

Bei grossem Überschuss von Quecksilberchlorid bildet sich also das Doppelsalz mit einem salzsauren Hydrazin.

Die Einwirkung von Jod auf die Verbindung $Hg_2Cl_2N_2H_2$ verläuft analog und wurde in derselben Weise ausgeführt. Es bildet sich Chlorwasserstoff, Quecksilberjodid neben Quecksilberchlorid. Zieht man das Reaktionsprodukt mit heissem Alkohol aus, so scheidet sich beim Erkalten zuerst fast alles in Lösung gegangene Quecksilberjodid aus, und aus der dekantierten Lösung erhält man eine weisse Verbindung ohne Jodgehalt vom Schmelzpunkt 178°, identisch mit dem Doppelsalz $HgCl_2 . 2N_2H_5Cl$ von Curtius und Schrader.

In diesem Falle ist durch das nicht verbindungsfähige Quecksilberjodid ein beträchtlicher Teil Quecksilber der Lösung entzogen, so dass das verbleibende Quecksilberchlorid auf einen Überschuss von Hydrazinsalz trifft, mit dem es dann die Doppelverbindung $HgCl_2 . 2N_2H_5Cl$ eingeht.

Salpetrige Säure zerlegt die Verbindung $Hg_2Cl_2N_2H_2$ langsam in Stickstoff, Calomel und bei Gegenwart von Salzsäure durch Oxydation teilweise in Quecksilberchlorid. Beim Einleiten nitroser Dämpfe in eine wässerige Suspension der Verbindung tritt die angeführte Zerlegung ziemlich bald ein, namentlich bei Gegenwart von wenig Salzäure.

---

1) Journ. f. pr. Chem. **50**, 332.

Äthylnitrit und Amylnitrit wirken im selben Sinne, aber nur, wenn ein Tropfen konzentrierter Salzsäure zugegen ist. Gleichzeitiges Erwärmen führt schnelle Zerlegung durch Reduktion herbei.

Jodäthyl liefert beim Erwärmen mit $Hg_2Cl_2N_2H_2$ ein tiefgelbes, lichtempfindliches, amorphes Pulver, das keine Äthylgruppen enthält; dagegen ist Jod wahrscheinlich als Jodquecksilber darin enthalten. Da das Produkt in allen Lösungsmitteln unlöslich war und sich beim Erwärmen mit Alkohol unter Reduktion zersetzte, konnte die Analyse nur mit ungereinigtem Material ausgeführt werden. Die Analysenresultate wiesen auf ein kompliziertes Gemenge von Quecksilberchlorid, -jodid, Calomel und Hydrazin hin.

Das nach der Einwirkung überstehende Jodäthyl wurde filtriert und abdestilliert. Es hinterliess einen öligen Rückstand, der nach einiger Zeit kleine Mengen krystallisierten Jodquecksilbers ausschied, selbst aber nicht krystallisierte.

Der Versuch mit Jodäthyl war in der Absicht angestellt worden, durch Austausch der HgCl-Gruppen gegen Äthyl ein mehrfach alkyliertes Hydrazin zu erhalten, um aus dessen Konstitution auf die des Dichlormerkuriazins schliessen zu können. Doch findet anscheinend keine Reaktion in diesem Sinne statt. v. Rothenburg[1]) hat nachgewiesen, dass Halogenalkyl auf Hydrazinhydrat ebenfalls nicht substituierend einwirkt, sondern er erhielt z. B. aus Hydrazinhydrat und Jodäthyl Hydrazinjodid und Äthylen.

In ähnlicher Absicht wurde das Dichlormerkuriazin mit Essigsäureanhydrid behandelt, das schon bei Wasserbadtemperatur lebhaft reagiert. Das erhaltene weisse Produkt war in allen Lösungsmitteln unlöslich und erwies sich als ein Gemenge von Quecksilberchlorid, Calomel und acyliertem Hydrazin.

Dagegen wurde aus dem überstehenden Anhydrid ein diacetyliertes Hydrazin gewonnen.

Die von dem Reaktionsprodukt abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit viel Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge zum Verseifen stehen gelassen. Die noch ziemlich stark essigsaure Flüssigkeit wurde dann mit Natronlauge bis zur beginnenden alkalischen Reaktion versetzt. Dabei fiel ein reinweisser Niederschlag in feiner Verteilung aus, der die ganze Flüssigkeit milchweiss erscheinen liess. Durch halbstündiges Erwärmen auf 50—60° setzte er sich in gelatinösen Flocken zusammen, wurde abgesaugt und mit Wasser, Alhohol und Äther

1) Ber. 26, I, 866.

gewaschen. Das so erhaltene Produkt ist eine Quecksilberverbindung eines diacetylierten Hydrazins. Ausbeute 10 %.

$HgN_2(COCH_3)_2$:	ber.:	Hg	63,69 %,	gef.:	64,54 %, 64,84 %
	„	N	8,92	„	7,79
	„	C	15,28	„	15,04 15,28
	„	H	1,91	„	2,06 2,27

Die Verbindung ist in allen Säuren leicht löslich und fällt mit Natronlauge wieder aus. Versetzt man mit viel Natronlauge im Überschuss, so bleibt die Flüssigkeit einige Augenblicke klar, trübt sich dann allmählich und scheidet die ursprüngliche Verbindung wieder aus.

Durch langes Stehen oder Kochen mit Säuren oder Alkalien wird die Verbindung verseift und die reduzierende Wirkung des Hydrazins tritt wieder hervor.

Einige Gramm der Verbindung wurden unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das gebildete Quecksilbersulfid abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Aus der schwach sauren Lösung schieden sich beim Eindunsten weisse, glänzende Krystallblättchen ab, die aus heissem Alkohol mehrfach umkrystallisiert wurden.

Diacethylhydrazin $N_2H_2(COCH_3)_2$, Schmelzpunkt 132°.

Ber.:	N	24,14 %,	gef.:	23,58 %
„	C	41,38	„	40,13 40,49 %
„	H	6,89	„	5,78 6,78

Curtius, Schöfer und Schwan[1]) stellten acylierte Hydrazine dar aus Hydrazinhydrat und Säureestern, z. B. Formhydrazid, Acethydrazid, Malonhydrazid, Succinhydrazid etc.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Hydrazinhydrat sehr heftig ein unter Bildung desselben Diacethylhydrazins vom Schmelzpunkt 132° (nach mehrfachem Umkrystallisieren und Trocknen im Exsiccator).

Curtius[2]) erwähnt, dass monoacylierte Hydrazine durch Erhitzen über den Schmelzpunkt übergeführt werden in Diacylderivate, doch findet sich ein Diacetylhydrazin nirgends beschrieben, ebenso wenig die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat.[3])

---

1) Journ. f. pr. Chem. **51**, 180.

2) Journ. f. pr. Chem. **50**, 281.

3) Nach Abschluss dieser Arbeit erschien in der Chemikerzeitung vom 12. Dezember 1898 ein Referat über einen Vortrag Dr. Stolle's in Heidelberg über „Das Verhalten des Hydrazinhydrates gegen Essigsäureanhydrid".

Das von mir erhaltene Produkt wird als Diacetylderivat charakterisiert dadurch, dass es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure entwickelt und Hydrazinsulfat zurückbildet, nachweisbar an dem schwerlöslichen Kupfersulfatdoppelsalz $CuSO_4 . N_2H_6SO_4$.[1]) Mit Benzaldehyd in verdünnter, schwach essigsaurer Lösung geschüttelt, liefert es das weisse, aus Äther krystallisierbare Benzalazin vom Schmelzpunkt 113—114°.

Das Diacetylhydrazin ist in Wasser leicht, ebenso in Alkohol, nicht in Äther löslich. Es reduziert weder in saurer, noch alkalischer Lösung und gibt keine Färbung mit Ferricyankalium, Eisenchlorid oder Permanganat. Mit Merkurisalzen und Alkali entsteht oben genannte weisse Quecksilberverbindung, mit Fehling'scher Lösung ein grünlicher, gelatinöser Niederschlag von analoger Zusammensetzung: $CuN_2(COCH_3)_2$.

Ber.: Cu 35,77 %, gef.: 34,50 %.

Ich nehme für das Diacetylhydrazin die unsymmetrische Konstitution $H_2=N—N(COCH_3)_2$ an. Ein symmetrisches Produkt müsste als Hydrazoverbindung $COCH_3NH—NHCOCH_3$ reduzieren und analog dem von J. Thiele[2]) dargestellten Hydrazodikarbonamid mit Oxydationsmitteln eine gefärbte Azoverbindung liefern.

Die Quecksilber- und Kupferverbindungen erhalten hiernach die Formeln: $Hg=N—N(COCH_3)_2$ und $Cu=N—N(COCH_3)_2$.

Die Fähigkeit der Amidogruppe, gegen ein Quecksilberatom ihre beiden Wasserstoffatome auszutauschen, scheint auf dem Einfluss der Acetylgruppen zu beruhen.

Das Urethan, ein Derivat des durch die Carboxylgruppe substituierten Ammoniaks, liefert eine ganz analoge Quecksilberverbindung von fast den gleichen Eigenschaften.

Jacquemin[3]) erwähnt diese Verbindung $HgNCOOC_2H_5$. Versetzt man Urethan mit einem Merkurisalz und Alkali, so fällt ein weisser, gelatinöser Niederschlag, der sich in Säuren leicht löst und mit Alkali wieder ausfällt.

Eine Quecksilberbestimmung der von mir dargestellten Substanz deutete auf ein um ein Molekül wasserhaltiges Produkt.

$HgNCO_2C_2H_5 . H_2O$: ber.: Hg 65,57 %, gef.: 64,78 %.

---

1) Journ. f. pr. Chem. **50**, 322.

2) Ann. **271**, 127.

3) Bull. soc. chim. **46**, 306. Beilstein, I, 1253.

Im Toluolbad vier Stunden getrocknet, hatte sich die Verbindung weder im Aussehen noch im Verhalten geändert.

Gewichtsabnahme: ber.: $1H_2O$ 5,90%, gef.: 6,43%.

Eine analoge Kupferverbindung des Urethans entsteht nicht.

Auch das von J. Thiele und A. Lachmann dargestellte Nitramid NH_2NO_2 liefert eine weisse, schleimige Quecksilberverbindung $HgN—NO_2$[1]), die indessen wie das Nitramid selbst nur wenig beständig ist.

V. Anhang.

1. Einwirkung von Acetoxim auf Merkurinitrat.

2. Kupfersalze und Hydrazin.

Versuche zur Darstellung oxydierter Präcipitate aus Hydroxylamin und Halogenquecksilber schlugen fehl. Wohl aber reagiert die Oximidogruppe z. B. des Acetoxims leicht mit Merkurinitrat unter Bildung von:

$$(CH_3)_2C{=}NOHgNO_3.$$

Erwärmt man eine schwachsauere Merkurinitratlösung mit Acetoxim unter Umrühren einige Zeit auf dem Wasserbad, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Die Verbindung ist in Säuren leicht löslich und wird durch Alkalien in Acetoxim und Quecksilberoxyd zersetzt. Beim Erwärmen mit Alkali erfolgt gleichzeitig Reduktion. Mit Ferrosulfat und Schwefelsäure tritt die Salpetersäurereaktion ein.

$HgN_2C_3O_4H_6$: ber.:	Hg	59,88%	gef.:	59,88%
„	N	8,38	„	8,28
„	C	10,77	„	10,84
„	H	1,80	„	2,17

Die Verbindung kann als ein Salz der schwach sauren Oximidogruppe des Acetoxims aufgefasst werden und bildet ein weiteres Beispiel zu der mehrfach betonten Tendenz des Quecksilbers, zwei verschiedenartige Gruppen oder Elemente zu binden.

---

1) Arthur Lachmann, Dissertation 1895, S. 41. München, Druck von Val. Höfling.

Die Verbindungen der Quecksilbersalze mit Hydrazin können aufgefasst werden als Zwischenprodukte, die vorübergehend jedesmal entstehen, wenn ein Quecksilbersalz durch Hydrazin reduziert wird. Es muss gleichsam der Reduktionswirkung eine Anlagerung des Reduktionsmittels vorausgehen.

Das dem Quecksilber durch seine Ein- und Zweiwertigkeit und leichte Reduzierbarkeit gewissermassen chemisch nahestehende Kupfer ist ebenfalls befähigt, mit Hydrazin Anlagerungsprodukte zu bilden.

Curtius und Schrader[1]) haben ein für Hydrazin charakteristisches Kupfersulfatdoppelsalz $CuSO_4 . N_2H_6SO_4$ beschrieben.

Es ist mir gelungen, aus Hydrazinhydrat und Kupfersalzen in alkoholischer Lösung Anlagerungsprodukte zu erhalten. Diese sind im Gegensatz zu den Quecksilberverbindungen ziemlich unbeständig und nur in annähernd reinem Zustand zu erhalten.

$Cu(NO_3)_2 . N_2H_4$ entsteht als blaugrüner, amorpher Niederschlag, wenn man eine alkoholische Kupfernitratlösung mit Hydrazinhydrat versetzt.

	Ber.:	Cu	28,93 %,	gef.:	28,42 %
	„	N	25,63	„	27,75
Hydrazin	„	N	12,75	„	12,00

Der Hydrazinstickstoff wurde durch Oxydation mit Merkurisalz und Natronlauge bestimmt.

Beim Erhitzen verpufft die Verbindung mit knatterndem Geräusch unter roter Lichterscheinung. Bisweilen zersetzt sie sich durch geringe Erschütterungen explosionsartig, namentlich wenn sie lange im Vakuum getrocknet worden ist. Durch Alkalien, auch Wasser allein, tritt Reduktion ein.

Kupferchlorid liefert mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung einen blassblauen, krystallinischen Niederschlag, der beim Aufbewahren im Exsikkator anfangs dunkelviolett wird und sich dann still zersetzt. Die Analyse lässt die Zusammensetzung nur unvollkommen erkennen.

$CuCl_2 . 2N_2H_4$:	ber.:	Cu	31,99 %,	gef.:	32,71 %
	„	N	28,21	„	24,77
	„	Cl	35,77	„	33,66

Noch ungenauere Werte lieferte das violette Produkt.

---

1) Journ. f. pr. Chem. **50**, 322.

Ich will noch erwähnen, dass ein schwerlösliches Doppelsalz von Kupferkarbonat mit Hydrazinkarbonat erhalten wird, wenn man zu einer gemischten Lösung von Kupferchlorid und salzsaurem Hydrazin Kaliumbikarbonat im Überschuss zufügt. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung färbt sich die Flüssigkeit tiefblau, und in wenigen Sekunden scheidet sich ein himmelblauer, krystallinischer Niederschlag ab, während die Flüssigkeit fast farblos wird.

Die Verbindung ist unrein, enthält z. B. geringe Mengen Chlor.

$CuCO_3 . N_2H_6CO_3$:	ber.:	Cu 29,18 %	gef.:	28,39 %
	„	N 12,87	„	10,92
	„	CO_2 40,44	„	38,01

Die durchgehende Unreinheit der beschriebenen Kupferverbindungen bestimmte mich, von einer weiteren Bearbeitung abzusehen. Es genügt mir, nachgewiesen zu haben, dass auch bei Kupfersalzen der Reduktion durch Hydrazin isolierbare Zwischenprodukte durch Anlagerung des Reduktionsmittels vorhergehen.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

In dieser Arbeit wurde bewiesen, dass die durch Rammelsberg und Pesci eingeführten neuen Formeln für die ammoniakalischen Quecksilberverbindungen nicht nur unbegründet sind, sondern grossenteils sich mit den Thatsachen im Widerspruch befinden.

Aus Quecksilberchlorid und Ammoniak entstehen der unschmelzbare Präcipitat H_2NHgCl, Amidoquecksilberchlorid und der schmelzbare Präcipitat $Hg(NH_3)_2Cl_2$, Quecksilberchloridammoniak. Dieser bildet sich dann, wenn die Komponenten in alkoholischer Lösung zusammentreffen, oder wenn man bei Gegenwart von viel Salmiak in wässeriger Lösung fällt.

Die Verbindung $HgCl_2 . NH_3$ ist nicht darstellbar; statt ihrer entsteht unter Salzsäureabspaltung der unschmelzbare Präcipitat H_2NHgCl.

Monoäthylamin gibt unter ähnlichen Bedingungen die drei korrespondierenden Verbindungen:

$$HgCl_2 . NH_2C_2H_5;\ ClHg . NHC_2H_5;\ HgCl_2 . 2NH_2C_2H_5.$$

Dimethylamin liefert die Verbindungen:

$$HgCl_2 . NH(CH_3)_2 \text{ und } Hg_3O_2Cl_2 . NH(CH_3)_2HCl.$$

Vom Trimethylamin leitet sich die Verbindung $3HgCl_2 . 2N(CH_3)_3$ ab.

Diazobenzolsulfosäure vermag die beiden Ammoniakmoleküle im schmelzbaren Präcipitat durch Austausch zu ersetzen: $HgCl_2 . 2C_6H_4N_2SO_3$.

Dieselbe Verbindung entsteht auch weniger leicht aus unschmelzbarem Präcipitat durch kompliziertere Reaktion.

Die korrespondierende Verbindung $Hg(CN)_2 . 2C_6H_4N_2SO_3$ bildet sich direkt aus den Komponenten.

Aus gelbem Quecksilberoxyd und Ammoniak entsteht die Millon'sche Base von der Formel $(HOHg)_2NH_2OH$, Hydroxydimerkuriammoniumhydroxyd.

Über Ätzkali in einer Ammoniakatmosphäre verliert dieses ein Molekül Wasser und wird zu OHg_2NH_2OH, Oxydimerkuriammoniumhydroxyd. Absoluter Alkohol entzieht zunächst auch ein Molekül Wasser, spaltet aber dann das Oxydimerkuriammoniumhydroxyd in Ammoniak und Quecksilberoxyd.

Beim Erhitzen im Ammoniakstrom entsteht nur das Dimerkuriammoniumhydroxyd Hg_2NOH, das äusserst explosiv ist und keine Salze mehr bilden kann.

Die Salze der Millon'schen Base entstehen ausser durch Neutralisieren dieser auch aus Merkurisalzen der Sauerstoffsäuren durch Ammoniak.

Sie haben alle die Formel OHg_2NH_2X.

Diesen Salzen kann man ohne Zersetzung kein Wasser mehr entziehen. Ein Dimerkuriammoniumsalz Hg_2NX existiert nicht.

Vom Hydrazin leiten sich ab die bisher unbekannten Verbindungen:

I. $HgCl_2 . N_2H_4$, $HgBr_2 . N_2H_4$, $HgJ_2 . N_2H_4$, $Hg(CN)_2 . N_2H_4$;

II. $HgSO_4 . N_2H_4$, $Hg(NO_3)_2N_2H_4$, $Hg(NO_2)_2 . N_2H_4$ und $Hg . Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$.

Die unter I angeführten Verbindungen entstehen aus alkoholischen Lösungen der betreffenden Quecksilbersalze durch Hydrazinhydrat.

Die unter II genannten Verbindungen entstehen sämtlich aus wässerigen Gemischen der betreffenden Quecksilbersalze mit einem Hydrazinsalz, also unter Abspaltung von Säure wie Salpetersäure, Schwefelsäure etc.

Man kann diese Hydrazinverbindungen vom Hydrazinhydrat ableiten durch Ersatz des Wassers gegen ein Quecksilbersalzmolekül. Alle sind gegen Alkalien unbeständig und geben damit metall. Quecksilber und Stickstoff.

Die chlorhaltigen und bromhaltigen Körper $HgCl_2 . N_2H_4$ und $HgBr_2 . N_2H_4$ werden durch Wasser unter Salzsäureabspaltung übergeführt in die explosiven Verbindungen $Hg_2Cl_2N_2H_2$ und $Hg_2Br_2N_2H_2$; in diesen ist Quecksilber an Stickstoff gebunden. Der Übergang ist ähnlich der Bildung von unschmelzbarem Präcipitat $ClHg . NH_2$ aus $HgCl_2NH_3$.

Auf das explosive Dichlormerkuriazin $Hg_2Cl_2N_2H_2$ wirkt Essigsäureanhydrid spaltend und substituierend und liefert ein Diacetylhydrazin $H_2N—N(COCH_3)_2$, dessen Quecksilberverbindung $HgN—N(COCH_3)_2$, durch Alkali abgeschieden wird.

Dasselbe Diacetylhydrazin $H_2N—N(COCH_3)_2$ erhält man ausser durch Zersetzen der Quecksilberverbindung mit Schwefelwasserstoff durch direkte Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat.

Die Oximgruppe des Acetoxims reagiert mit Merkurinitrat unter Bildung von $(CH_3)_2C=NOHgNO_3$.

Aus Kupfersalzen in alkoholischer Lösung fällt Hydrazinhydrat die Verbindungen $Cu(NO_3)_2 . N_2H_4$ und $CuCl_2 . 2N_2H_4$.

In dieser Arbeit ist eine Reihe von Fällen mitgeteilt worden, in denen zwei Stoffe beim Zusammentreffen zunächst ohne Austritt eines Teiles ihrer Bestandteile sich einfach addieren zu sog. Molekülverbindungen.

Doch alle diese primären Produkte der Vereinigung können eine weitere innere Reaktion erleiden, die zumeist als einfacher Austritt von Wasser oder Chlorwasserstoff schon unter der Flüssigkeit stattfindet, in der diese Produkte entstanden sind.

Dabei entstehen Verbindungen im Sinne der Valenztheorie z. B. unschmelzbarer Präcipitat $ClHgNH_2$ und Dichlormerkuriazin $ClHgNH . NHHgCl$ aus $HgCl_2 . NH_3$ und $HgCl_2 . N_2H_4$.

Bisweilen verläuft die Reaktion komplizierter wie bei der Bildung des Chlorids der Millon'schen Base aus schmelzbarem und unschmelzbarem Präcipitat.

In vielen Fällen geht die Veränderung bis zur vollkommenen Zersetzung der ursprünglichen Komponenten, indem z. B. alle Hydrazinquecksilberverbindungen schliesslich zerfallen in Quecksilber, Stickstoff etc.

Dieses Verhalten der Quecksilbersalze gegen Ammoniak und seine Substitutionsderivate, sowie gegen Hydrazin bestätigt den von Werner ausgesprochenen Satz, dass ganz allgemein der Bildung von Verbindungen im Sinne der Valenztheorie additionelle Molekülverbindungen der Komponenten vorausgehen müssen.